

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033534 A1(51) 国際特許分類: C08G 65/40, C09J
171/08, H01M 8/02, 8/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012850

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 7 日 (07.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

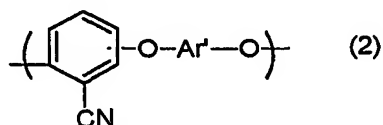
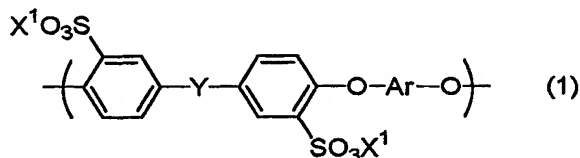
(30) 優先権データ:
特願2002-295284 2002 年 10 月 8 日 (08.10.2002) JP
特願2003-32621 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP
特願2003-32622 2003 年 2 月 10 日 (10.02.2003) JP1 号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中尾
淳子 (NAKAO, Junko) [JP/JP]; 〒640-8403 和歌山県 和
歌山市 北島 2 6 5 杉原方 Wakayama (JP).(74) 代理人: 深見 久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.); 〒
530-0054 大阪府 大阪市 北区南森町 2 丁目 1 番 2 9 号
三井住友銀行南森町ビル 深見特許事務所 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡
績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒530-8230 大阪府 大阪市 北区堂島浜二丁目
2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂口 佳充 (SAK-
AGUCHI, Yoshimitsu) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津
市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研究
所内 Shiga (JP). 北村 幸太 (KITAMURA, Kota) [JP/JP];
〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋
紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 永原 重徳 (NA-
GAHARA, Shigenori) [JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津
市 堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社 総合研
究所内 Shiga (JP). 山下 全広 (YAMASHITA, Masahiro)
[JP/JP]; 〒520-0292 滋賀県 大津市 堅田二丁目 1 番(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

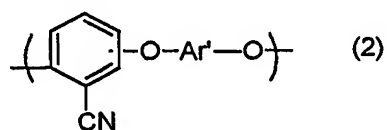
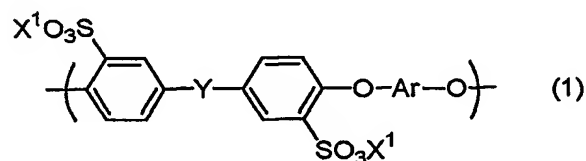
- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: POLYARYLENE ETHER COMPOUND CONTAINING SULFONIC ACID GROUP, COMPOSITION CONTAINING
SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING THOSE(54) 発明の名称: スルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物、それを含有する組成物、およびそれ
らの製造方法(57) Abstract: A polyarylene ether compound is characterized by
containing a polymer component represented by the general for-
mulae (1) and (2). (1) (2) In the above formulae, Ar represents a
divalent aromatic group, Y represents a sulfonic group or a ketone
group, X represents H or a monovalent cation species, and Ar'
represents a divalent aromatic group.



(57) 要約:

本発明のポリアリーレンエーテル系化合物によれば、一般式（１）および一般式（２）で示されるポリマー構成成分を含むことを特徴としている。



ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基またはケトン基、X は H または 1 価のカチオン種を示し、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

明細書

スルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物、
それを含有する組成物、およびそれらの製造方法

5

技術分野

本発明は、高分子電解質膜として有用なスルホン酸基含有するポリアリーレンエーテル系化合物に関するものである。

10 背景技術

液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、ナフィオン膜を100℃を越える条件で運転しようとする、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎることで燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

このような欠点を克服するため、非フッ素系芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。ポリマー骨格としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、ポリアリーレンエーテルケトン類やポリアリーレンエーテルスルホン類などの、芳香族ポリエーテル系化合物を有望な構造としてとらえることができ、ポリアリーレンエーテルスルホンにスルホン化したもの（例えば、ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス（Journal of Membrane Science）、（オランダ）1993年、83巻、P. 211-220参

照。)、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの(例えば、特開平6-93114号公報(第15-17頁)参照。)、スルホン化ポリスチレン等が報告されている。

このなかで、4, 4'-ビフェノールをモノマーとして含むスルホン化ポリアリーレンエーテルも報告されているが(例えば、国際公開特許WO00/24796参照)、高温高湿下でポリマーが膨潤する問題を抱えており、特にスルホン化率が高くなる組成においてその傾向が顕著となる。また、これらポリマーのスルホン化反応により芳香環上に導入されたスルホン酸基は一般に熱により脱離しやすい傾向にあり、これを改善する方法として電子吸引性芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合することで、熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン系化合物が報告されている(例えば、米国特許出願公開第2002/0091225号明細書(第1-2頁)参照)。この場合、モノマーの反応性が低いために、ポリマーを得るのに長時間の重合を必要とする問題が生じている(例えば、エーシーエス・ポリマー・プレプリント(ACS Polymer Preprints)、(米国)、2000年、41(2)巻、P. 1388-1389参照)。そこでは、共重合する他のモノマーとして4, 4'-ビフェノールを用いることが記載されているが、ここにおいても高温高湿下でポリマーが膨潤する問題を抱えており、特にスルホン化率が高くなる組成においてその傾向が顕著となる。

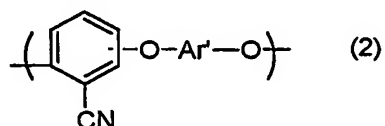
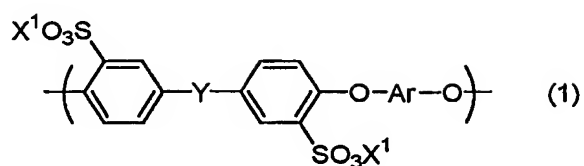
20

発明の開示

本発明の目的は、重合性が良好であるとともに高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、耐熱性、高温での寸法安定性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

25

本発明は、一般式(1)および一般式(2)で示されるポリマー構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物を提供する。

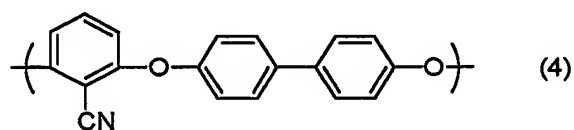
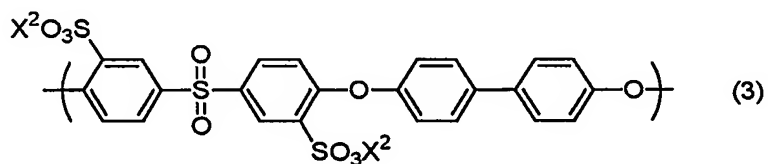


ただし、 Ar は2価の芳香族基、 Y はスルホン基またはケトン基、 X は H または1価のカチオン種を示し、 Ar' は2価の芳香族基を示す。

好ましくは、前記 Ar または Ar' のうち少なくとも一方が、 $-\text{Ph}-\text{Ph}-$ 基を含み、結合したスルホン酸基を除いた骨格構造において、 $-\text{O}-\text{Ar}-\text{O}-$ ユニットまたは $-\text{O}-\text{Ar}'-\text{O}-$ ユニット、あるいはこれらのユニットの合計が、ポリマー構造中の52質量%以上を占める。

好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、一般式(3)および一般式(4)で表わされるポリマー構成成分を含む。

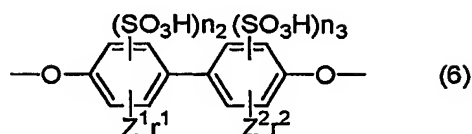
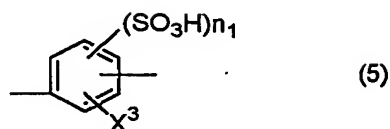
10



ただし、 X^2 は、 H または1価のカチオン種を表わす。

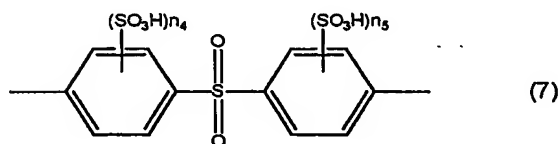
好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、一般式(5)および一般式(6)で表わされるポリマー構成成分をさらに含む。

15



ただし、式（５）および（６）において、 n_1 、 n_2 および n_3 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_1 、 n_2 および n_3 はそれぞれ独立して０～２の整数であり、 $n_2 + n_3$ は１～４の整数である。 X^3 は、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群から選択される１種または２種以上の官能基であり、 Y は水素、金属原子、各種アンモニウムを表わし、 R は水素およびアルキル基からなる群より選択される１種または２種の基を表わす。 Z^1 および Z^2 は、炭素原子数１～６の低級アルキル基、炭素原子数１～６の低級アルコキシル基、炭素原子数１～６の低級カルボキシル基、炭素原子数１～６の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子よりなる群より選択される１種または２種以上の官能基であり、 r^1 および r^2 は、芳香環あたりの Z^1 および Z^2 のそれぞれの結合数を表わし、 r^1 および r^2 はそれぞれ独立して０～４の整数であり、 $n_2 + r^1 \leq 4$ 、 $n_3 + r^2 \leq 4$ である。

好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、一般式（７）で表わされるポリマー構成成分をさらに含む。



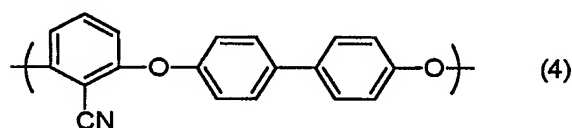
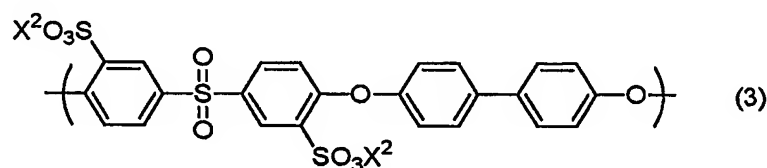
ただし、式（７）において、 n_4 および n_5 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_4 および n_5 はそれぞれ独立して０～２の整数であり、 $n_4 + n_5$ は、１～４の整数である。

好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、スルホン酸基含有量が、 $0.3 \sim 3.5 \text{ meq/g}$ の範囲内であり、また好ましくは、スルホン酸基含有量が、 $0.2 \sim 6.0 \text{ meq/g}$ の範囲内である。

5 本発明はまた、ポリマー構造中にジオキシビフェニレンユニット（ $-\text{O}-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{O}-$ ）を52質量%以上含むポリアリーレンエーテル系高分子に対して、スルホン酸基を導入した構造であることを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物を提供する。

好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、一般式（3）および一般式（4）で表わされるポリマー構成成分を含む。

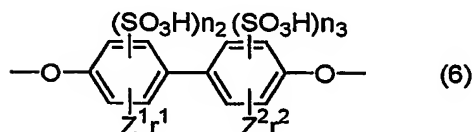
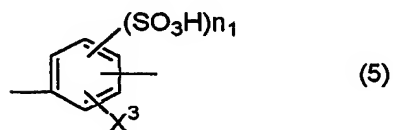
10



ただし、 X^2 は、Hまたは1価のカチオン種を表わす。

好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、一般式（5）および一般式（6）で表わされるポリマー構成成分をさらに含む。

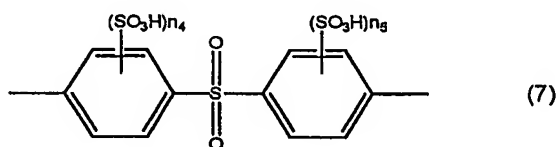
15



ただし、式（5）および（6）において、 n_1 、 n_2 および n_3 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_1 、 n_2 および n_3 はそれぞれ独立して0～

- 2の整数であり、 $n_2 + n_3$ は1～4の整数である。 X^3 は、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群から選択される1種または2種以上の官能基であり、 Y は水素、金属原子、各種アンモニウムを表わし、 R は水素およびアルキル基からなる群より選択される1種または2種の基を表わす。 Z^1 および Z^2 は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子よりなる群より選択される1種または2種以上の官能基であり、 r^1 および r^2 は、芳香環あたりの Z^1 および Z^2 のそれぞれの結合数を表わし、 r^1 および r^2 はそれぞれ独立して0～4の整数であり、 $n_2 + r^1 \leq 4$ 、 $n_3 + r^2 \leq 4$ である。

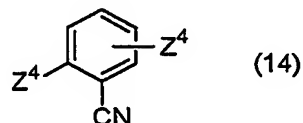
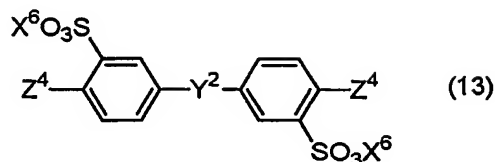
好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物は、一般式(7)で表わされるポリマー構成成分をさらに含む。



- ただし、式(7)において、 n_4 および n_5 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_4 および n_5 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は、1～4の整数である。

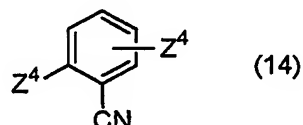
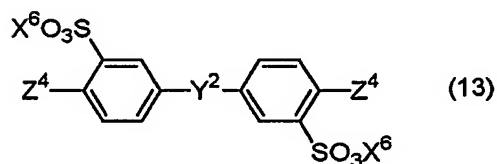
好ましくは、スルホン酸基含有量が、0.2～6.0 meq/gの範囲内である。

- 好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物の製造方法は、一般式(13)および(14)で表わされる化合物とビスフェノール系化合物とをモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする。



ただし、 Y^2 はスルホン基またはケトン基、 X^6 は1価のカチオン種、 Z^4 は塩素またはフッ素を示す。

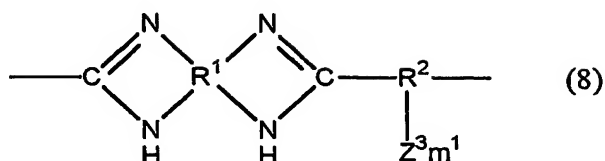
- 好ましくは、本発明のポリアリーレンエーテル化合物の製造方法は、一般式
 5 (13) および (14) で表わされる化合物とビスフェノール系化合物とをモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする。



- ただし、 Y^2 はスルホン基またはケトン基、 X^6 は1価のカチオン種、 Z^4 は塩素
 10 またはフッ素を示す。

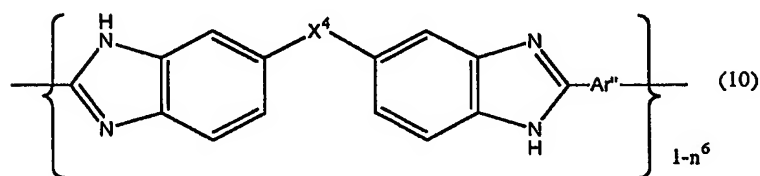
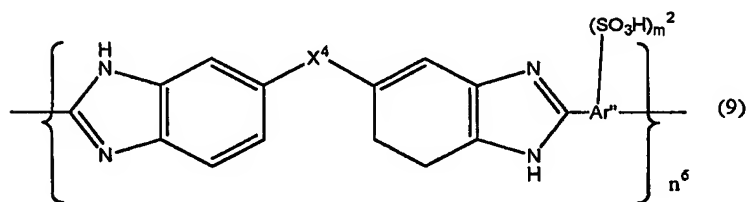
本発明はまた、上記のポリアリーレンエーテル化合物を50～100質量%含有することを特徴とする組成物を提供する。

- 本発明はまた、一般式(8)で表わされるポリマー構成成分を含むポリベンズ
 イミダゾール系化合物と、上記のポリアリーレンエーテル系化合物とを含有する
 15 ことを特徴とする組成物を提供する。



ただし、式中、 m^1 は1から4の整数を表わし、 R^1 はイミダゾール環を形成可能な4価の芳香結合ユニットを表わし、 R^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体または縮合環であってもよく、安定な置換基を有していてもよく、 Z^3 はスルホン酸基および／またはホスホン酸基を表わし、その一部が塩構造となってもよい。

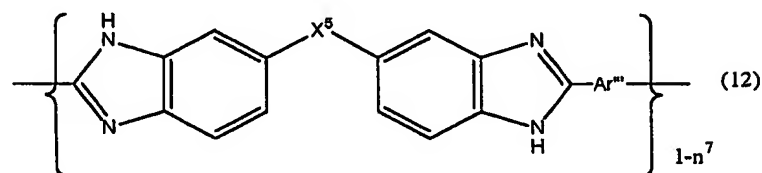
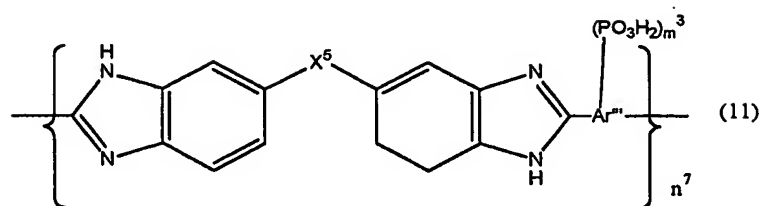
好ましくは、本発明の組成物は、ポリベンズイミダゾール系化合物が一般式(9)と(10)とで表わされるポリマー構成成分を、(9) : (10) = n^6 : (1 - n^6) のモル比で含有する。



ただし、式中、 m^2 は1～4の整数を表わし、 Ar''' は、2価の芳香族結合ユニットを表わし、 X^4 は、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ からなる群より選択される1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 $0.2 \leq n^6 \leq 1.0$ である。

好ましくは、本発明の組成物は、ポリベンズイミダゾール系化合物が一般式(11)と(12)とで表わされるポリマー構成成分を、(11) : (12) =

n^7 : $(1 - n^7)$ のモル比で含有する。



ただし、式中、 m^3 は1～4の整数を表わし、 $\text{Ar}^{m'}$ は芳香族結合ユニットを表わし、 X^5 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ からなる群より選択される1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 n^7 は0.2～1.0の範囲内である。

好ましくは、本発明の組成物は、前記ポリアリーレンエーテル系化合物および／またはポリベンズイミダゾール系化合物中に含まれる、スルホン酸および／またはホスホン酸の量が0.5～4.0当量/kgである。

本発明はまた、上記の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜を提供する。

好ましくは、本発明のイオン伝導膜は、平均厚さが50 μm の膜に対する5Mのメタノール水溶液のメタノール透過速度が25℃において7 $\text{mmol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下である。

好ましくは、本発明のイオン伝導体の製造方法は、ポリアリーレンエーテル化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000 μm の範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含む。

本発明はまた、上記のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体を提供する。

本発明はまた、上記の複合体を含有することを特徴とする燃料電池を提供する。

好ましくは、本発明の燃料電池は、燃料としてメタノールを用いる。

本発明はまた、上記のポリアリーレンエーテル化合物を含有することを特徴とする接着剤を提供する。

5 図面の簡単な説明

図1は、 $S-DCDPS : DCBN = 44 : 56$ で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルのIRスペクトルを示すチャートである。

図2は、 $S-DCDPS : DCBN = 38 : 62$ で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルのIRスペクトルを示すチャートである。

10 図3は、 $S-DCDPS : DCBN = 38 : 62$ で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルのTGAチャートである。

図4は、実施例7で得られたスルホン化芳香族ポリエーテル系フィルムのIRスペクトルを示すチャートである。

15 図5は、 $S-DCDPS : DCBN = 38 : 62$ で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルおよびナフィオン112（登録商標）の発電特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、芳香環上にスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、高温での寸法安定性、耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特に
20 イオン伝導膜として有用な高分子材料を提供するものであり、本発明のスルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物は、特に高温高湿条件下でも寸法変化や溶出することが少ない特徴を有している。すなわち、電子吸引性の芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーとして、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体を用いてポリアリーレンエーテルを合成す
25 ることにより、高温でもスルホン酸基が脱離しにくいポリマーを提供することができる。とともに、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体とともにジハロベンゾニトリルを併用していることにより、重合性の低い3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体を使用しても短時間で高重合度のポリアリーレンエーテル化合物が得られる特徴も有し

ている。

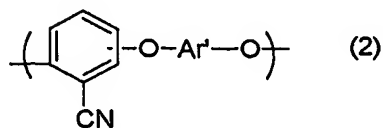
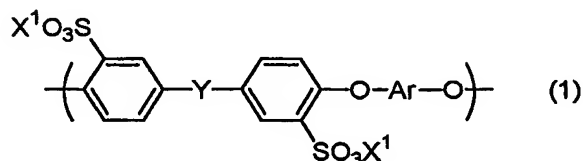
本発明はまた、芳香環上にスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテル系化合物において、ポリマー構造中に特定量以上のジオキシビフェニレン構造ユニットを導入することにより、上記目的を達成し得るものである。

- 5 一般に、スルホン酸基を導入した芳香族ポリエーテル化合物はイオン伝導性を発現するために多くのスルホン酸基を導入する必要があるが、スルホン酸基の導入はイオン伝導性を高めると同時にポリマーの膨潤性も増加し、燃料電池として高温条件での運転に問題が生じやすい。本発明は、ポリマー中に特定量以上のジオキシビフェニレン構造ユニットを導入することにより、高いイオン伝導性を発現するためにスルホン酸基導入率を高めても膨潤性を抑制することができ、特に
- 10 高温でその寸法安定性が明確となる特徴を示すことを見いだしたものである。しかも、加工性においても良好な特性を示すものである。

- 本発明はまた、スルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物とともに、ポリベンズイミダゾール系化合物を含む組成物を提供する。これにより、
- 15 簡潔な製膜プロセスで成形できるとともに、高温高湿下での膜膨張を抑えながら、高いイオン伝導特性を示す高分子電解質膜を得ることができる。以下本発明をより詳細に説明する。

(ポリアリーレンエーテル系化合物)

- 本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式
- 20 (1) および一般式 (2) で示される構成成分を含むことを特徴とする。



ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、X¹はHまた

は1価のカチオン種を示し、 Ar' は2価の芳香族基を示す。

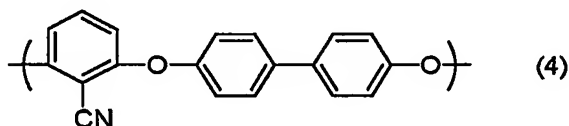
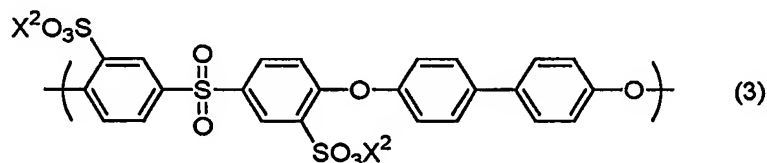
また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物においては、上記一般式(1)および一般式(2)で示される以外の構造単位が含まれていてもかまわない。このとき、上記一般式(1)または一般式(2)で示される以外の構造単位は本発明のスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテルの50質量%以下であることが好ましい。50質量%以下とすることにより、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の特性を十分に活かすことができる。

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物はまた、ポリマー構造中にジオキシビフェニレンユニット($-O-Ph-Ph-O-$)を52質量%以上含み、さらにスルホン酸基が導入された構造であることを特徴とする化合物である。本発明のポリアリーレンエーテル系化合物は、主として芳香環から構成される高分子において、芳香環ユニットが連結する様式としてエーテル結合が含まれ、エーテル結合以外に、直接結合、ケトン、スルホン、スルフィド、各種アルキレン、イミド、アミド、エステル、ウレタン等、芳香族系ポリマーの形成に一般的に使用される結合様式が存在していてもよい。エーテル結合は主構成成分の繰り返し単位あたり1個以上あることが好ましく、2個以上あることが特に好ましい。芳香環は炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環などを含んでいてもよい。また、芳香環ユニットと共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもかまわない。芳香環ユニットは、アルキル基、アルコキシ基、芳香族基、アリロキシ基等の炭化水素系基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシル基、ホスホン酸基、水酸基等、任意の置換基を有していてもよい。

本発明のスルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物は、ポリマー構造中にジオキシビフェニレンユニット(単位あたりの分子量が184.19に相当)を52質量%以上含有する該芳香族ポリエーテル系高分子に、スルホン酸基が導入された構造を有している。すなわち、結合したスルホン酸基を除外した骨格構造において、ジオキシビフェニレンユニットを52質量%以上含有する該芳香族ポリエーテル系高分子に対して、スルホン酸基が導入された構造を有し

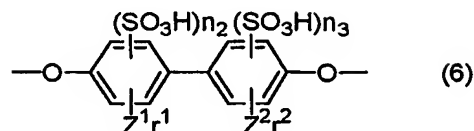
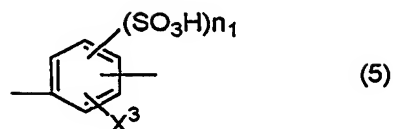
ている。ジオキシビフェニレンユニットが52質量%以上であることにより、十分なイオン伝導性を引き出すために必要な量のスルホン酸基を導入しても、湿度による膨潤が小さく、特に高温高湿下での寸法安定性に優れた特性を示す。ビフェニレンユニットが54質量%以上であればより好ましい。ビフェニレンユニットが52質量%未満であると、同様の条件にスルホン酸基を導入した場合、高温高湿条件では膨潤による寸法変化が大きくなってしまふ。ここで、スルホン酸基が導入されたとは、ポリマー中の芳香環上に直接導入されていてもよく、芳香環の置換基を介して導入されていてもよい。

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、下記一般式(3)および一般式(4)で示される構成成分を含むものが特に好ましい。ビフェニレン構造を有していることにより高温高湿条件での寸法安定性に優れるとともに、フィルムの強靱性も高いものとなるからである。



ただし、 X^2 はHまたは1価のカチオン種を示す。

本発明のポリアリーレンエーテル系化合物は、必要に応じて下記の一般式(5)および(6)を有する化合物と一緒に構成成分として含有することができる。



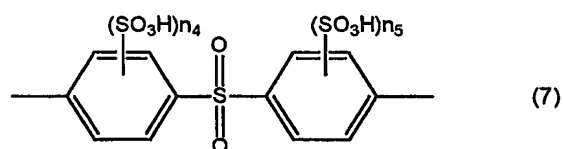
- ここで、式 (5) および (6) において、 n_1 , n_2 , n_3 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_1 , n_2 , n_3 はそれぞれ独立して 0～2 の整数であり、 $n_2 + n_3$ は 1～4 の整数である。すなわち、式 (5) で表される構成単位
- 5 には 2 個以内でスルホン酸基が導入されている。一方、式 (6) で表される構成単位には少なくとも 1 個のスルホン酸基が導入されている必要があり、さらに芳香環 1 環あたりのスルホン酸基の導入数は 2 個以内である必要がある。芳香環 1 環あたり 3 個以上のスルホン酸基を導入した場合には、高温時における水による膨潤などの耐水性の低下という問題が生じることになる。式 (5) で表される構成単位において、 X^3 は、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}^1$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群
- 10 から選ばれる 1 種または 2 種以上の官能基であり、 Y^1 は水素、金属原子、各種アンモニウム基を表し、 R は水素およびアルキル基から選ばれる 1 種または 2 種の基を表す。すなわち、式 (5) で表される構成単位には、スルホン酸基以外に、シアノ基、カルボキシ基、アミド基や、それらの誘導体が結合していてもよい。
- 15 このうち、少なくとも一部にシアノ基が含まれている場合が好ましい。また、それぞれの結合位置は特に限定されることはないが、フェニレン基としては、パラフェニレン基または、メタフェニレン基が好ましい。さらに、式 (5) で表される構成単位としては、1-シアノ-2, 6-フェニレン基が得に好ましい。

- また、式 (6) で表される構成単位において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立して炭素原子数 1～6 の低級アルキル基、炭素原子数 1～6 の低級アルコキシ基、炭素原子数 1～6 の低級カルボキシ基、炭素原子数 1～6 の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、よりなる群から
- 20 選ばれる 1 種または二種以上の官能基であり、 r^1 および r^2 は、それぞれ独立して芳香環あたりの Z^1 , Z^2 の結合数を表し、 r^1 および r^2 はそれぞれ独立し

て0～4の整数であり、 $n^2 + r^1 \leq 4$ 、 $n^3 + r^2 \leq 4$ である。すなわち、式

(6) で表される構成単位には、スルホン酸基以外に炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、よりなる群から選ばれる1種以上の官能基が付加

本発明のポリアリーレンエーテル系化合物は、必要に応じて、下記の一般式(7) で表わされる構成単位を含有してもよい。



ここで、 n_4 、 n_5 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_4 および n_5 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は1～4の整数である。すなわち、式(7) で表される構成単位には、少なくとも1個のスルホン酸基が導入されている場合が好ましく、さらに芳香環1環あたりのスルホン酸基の導入数は2個以内であることが好ましい。これは、スルホン酸基が増入されていない場合には、十分なイオン伝導性を発現するには不利になるためであり、また芳香環あたり3個以上のスルホン酸基が導入されると、高温時における水による膨潤などのために耐水性が低下する問題を生じやすくなるためである。

(スルホン酸基)

本発明のスルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物におけるスルホン酸基は芳香環上に直接導入されていてもよく、芳香環の置換基を介して導入されていてもよい。スルホン酸基は、プロトンをとまなう酸型で存在する他、金属塩、アミン系塩等、各種の塩として存在してもよい。

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物において、上記一般式(1) および(2) で示される構成成分を含有する際に、スルホン酸基含有量が0.3～3.5 meq/gの範囲にあることが好ましい。0.3 meq/g よりも少ない場合には、イオン伝導膜として使用したときに十分なイオン伝導性

を示さない傾向があり、 3.5 meq/g よりも大きい場合にはイオン伝導膜を高温高湿条件においた場合に膜膨潤が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向がある。

5 また、本発明において、ポリアリーレンエーテル系化合物中に結合したスルホン酸基を除外した骨格構造において、ジオキシビフェニレンユニットを52質量%以上含有する場合には、スルホン酸基含有量が、 $0.2 \sim 6.0 \text{ meq/g}$ の範囲で導入されていることが好ましい。 0.2 meq/g よりも少ない場合は、十分なイオン伝導性が発現しなくなる。 6.0 meq/g より多くなると、耐水性が低下する傾向となる。このうち、 $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にあること
10 が好ましく、 $1.5 \sim 2.3 \text{ meq/g}$ の範囲にあることが特に好ましい。

なお、スルホン酸基含有量は滴定により実験的に求めることができる。

(ポリマー構成成分およびポリマーの製法)

本発明のポリアリーレンエーテル系化合物は、活性化ジハロゲン化芳香族化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の芳香族求核置換反応、またはハロゲン化芳香族
15 ヒドロキシ化合物の芳香族求核置換反応を利用して合成することができる。モノマーの少なくとも1種にスルホン酸基を導入しておくこと、または芳香族ポリエーテルとして重合した後に適当なスルホン化剤を用いた反応により、スルホン酸基をポリマー中に導入することができる。ここで、活性化ジハロゲン化芳香族化合物の「活性化」とは、電子吸引基の存在により芳香族求核置換反応への反応性
20 が高くなっていることを意味する。

芳香族求核置換反応で使用する活性化ジハロゲン化芳香族化合物の構造はとくに制限されるものではないが、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、4, 4'-ジフルオロジフェニルケトン、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 4-ジクロロベンゾニトリル、2, 4-ジフルオロベンゾニトリル、2, 5-ジクロロベンゾニトリル、2, 5-ジフルオ
25 ロベンゾニトリル等を挙げることができる。シアノフェニレン基を導入するためのモノマーとしては2, 6-ジクロロベンゾニトリルを用いることが好ましい。また、活性化ジハロゲン化芳香族化合物にビフェニレンユニットが含まれない場

合には、分子量の低いジハロゲン化芳香族化合物を用いることが特に好ましい。これら活性化ジハロゲン化芳香族化合物は、単独で使用する事ができるが、複数のジハロゲン化芳香族化合物を併用することも可能である。

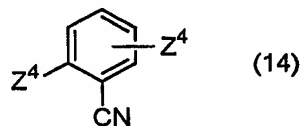
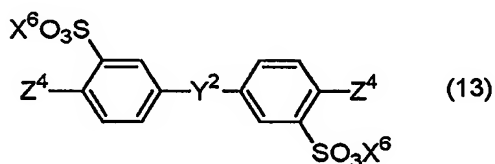
本発明において、芳香族求核置換反応に用いる芳香族ジヒドロキシ化合物としては、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、
10 ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-4, 4'-ビフェニル、4, 4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)
15 フルオレン、9, 9'-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香族ジオールは、単独で使用する事ができる
20 が、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。本発明のポリアリーレンエーテル系化合物にビフェニレンユニットを導入するには、4, 4'-ビフェノールの使用によるものが特に好ましい。

また、本発明において、芳香族求核置換反応に用いるハロゲン化芳香族ヒドロキシ化合物としても特に制限されることはないが、4-ヒドロキシ-4'-クロ
25 ロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロジフェニルスルホン、4-クロロ-4'-(p-ヒドロキシフェニル)ジフェニルスルホン、4-フルオロ-4'-(p-ヒドロキシフェニル)ベンゾフェノン、等を例として挙げる事ができる。これらは、単独で使用する事ができるほか、

2種以上の混合物として使用することもできる。さらに、活性化ジハロゲン化芳香族化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の反応においてこれらのハロゲン化芳香族ヒドロキシ化合物を共に反応させて芳香族ポリエーテル系化合物を合成してもよい。

- 5 本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物において、芳香族求核置換反応により、スルホン酸基含有モノマーを用いて重合する場合には、任意のモノマーにスルホン酸基を導入したものを用いてもよいが、特に、下記一般式(13)および一般式(14)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することが好ましい。

10



ただし、Y²はスルホン基またはケトン基、X⁶は1価のカチオン種、Z⁴は塩素またはフッ素を示す。

- 一般式(13)で表される化合物の具体例としては、3, 3'-ジスルホー4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホー4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホー4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホー4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、およびそれらのスルホン酸基が1価カチオン種との塩になったものが挙げられる。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でもよく、これらに制限される訳ではない。一般式(14)で表される化合物の具体例としては、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、2, 4-ジクロロベンゾニトリル、2, 4-ジフルオロベンゾニトリル、2, 5-ジクロロベンゾニトリルおよび2, 5-ジフルオロベンゾニトリルを挙げることができる。

上述の芳香族求核置換反応において、上記一般式（１３）、（１４）で表される化合物とともに各種活性化ジフルオロ芳香族化合物やジクロロ芳香族化合物をモノマーとして併用することもできる。これらの化合物例としては、４，４’-ジクロロジフェニルスルホン、４，４’-ジフルオロジフェニルスルホン、４，
5 ４’-ジフルオロベンゾフェノン、４，４’-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられるがこれらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。

また、上述の一般式（１）で表される構成成分中の A_r および上述の一般式
10 （２）で表される構成成分中の A_r' は、一般には芳香族求核置換重合において上述の一般式（１３）、（１４）で表される化合物と芳香族求核置換反応をする芳香族ジオール成分モノマーより導入される構造である。このような芳香族ジオールモノマーの例としては、４，４’-ビフェノール、ビス（４-ヒドロキシフェニル）スルホン、１，１-ビス（４-ヒドロキシフェニル）エタン、２，２-
15 ビス（４-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（４-ヒドロキシフェニル）メタン、２，２-ビス（４-ヒドロキシフェニル）ブタン、３，３-ビス（４-ヒドロキシフェニル）ペンタン、２，２-ビス（４-ヒドロキシ-３，５-ジメチルフェニル）プロパン、ビス（４-ヒドロキシ-３，５-ジメチルフェニル）メタン、ビス（４-ヒドロキシ-２，５-ジメチルフェニル）メタン、ビス（４-
20 ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（４-ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、９，９-ビス（４-ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９-ビス（３-メチル-４-ヒドロキシフェニル）フルオレン、２，２-ビス（４-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系
25 化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香族ジオールは、単独で使用する事ができるが、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物を芳香族求核置換反応により重合する場合、上記一般式（１３）および一般式（１４）で表せる化

合物を含む活性化ジフルオロ芳香族化合物及び／またはジクロロ芳香族化合物と芳香族ジオール類を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。重合は、0～350℃の温度範囲で行うことができるが、50～250℃の温度であることが好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中に行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されてもよい。

塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等があげられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にしうるものであれば、これらに限定されず使用することができる。芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50質量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5質量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50質量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。

本発明のポリアリーレンエーテル系化合物は、フリーデルクラフツ反応として知られる芳香族求電子置換反応によっても合成することができる。この際の求電子的攻撃を受ける芳香族モノマーとしてはジフェニルエーテル、1,4-ジフェ

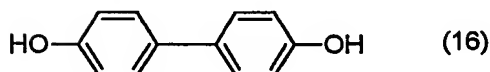
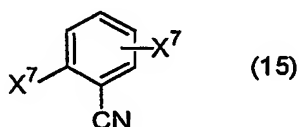
ノキシベンゼン、1, 3-ジフェノキシベンゼン、4, 4'-ジフェノキシジフェニル、3, 3'-ジフェノキシジフェニル、ビス(4-フェニルフェノキシ)-1, 4-ベンゼン、ビス(4-フェニルフェノキシ)-4, 4'-ビフェニル、4-フェノキシビフェニル、ビス(4-フェノキシフェニル)エーテル、ビス(3-フェノキシフェニル)エーテル、4, 4'-ビス(4-フェノキシフェニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-フェノキシベンゾイル)ベンゼン、ビス[4-(4-フェノキシベンゾイル)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-フェノキシベンゾイル)フェニル]エーテル、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル等一般に本反応で使用するものを使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することもできる。このうち、例えば4, 4'-ビス(4-フェノキシフェニル)ジフェニルエーテルのようにその構造内にジオキシビフェニレン構造を含有するものを主成分とすることが好ましい。

求電子的攻撃をするモノマーとしては、芳香族ジカルボン酸クロリドを使用することができる。これらの例としては、テレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸クロリド、1, 5-ナフタレンジカルボン酸クロリド、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸クロリド、ジフェニルエーテル-3, 3'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、等一般に本反応で使用するものを用いることができ、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、4-フェノキシ安息香酸クロリドなどの自己縮合型モノマーを併用して重合することもできる。

上記芳香族求電子置換反応条件は特に限定されることはないが、例えば塩化アルミニウムを触媒とするフリーデルクラフツ反応を用いることができる。このとき溶媒としては、1, 2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン含有炭化水素、ニトロベンゼン、二硫化炭素などを使用することができる。これ以外にも、フッ化水素/三フッ化ホウ素系等の他溶媒系や、塩化亜鉛、臭化アルミニウム、塩化第二鉄、四塩化チタンなどの他の触媒系、等を用いることもできる。また、芳香族ジカルボン酸を

モノマーとしてポリリン酸中等で脱水重縮合することもできる。

本発明において、ジオキシビフェニレン構造を与えるモノマー上にスルホン酸基が導入されていないモノマーを用いてポリアリーレンエーテル系化合物を合成する際には、得られたポリアリーレンエーテル系化合物に対してスルホン化反応を行うことにより本発明のスルホン化ポリアリーレンエーテル系化合物をえることができる。この際、モノマーとして下記一般式（15）とともに一般式（16）で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応によって重合体を得、得られたポリマーをスルホン化することが好ましい。



式（15）において、 X^7 は塩素またはフッ素を示す。

芳香族求核置換反応、芳香族求電子置換反応のいずれにおいても、スルホン酸基を有しない形で得られたポリアリーレンエーテル系化合物は、スルホン化反応を行うことによりスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物とすることができる。また、上記一般式（6）においては、 n_2 , n_3 のいずれかが0である構成単位を含有するポリアリーレンエーテル系化合物のスルホン化反応を行なうことにより得ることができる。スルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物を製造するために用いられるスルホン化剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば、濃硫酸や発煙硫酸（例えば、Solid State Ionics, 106, P. 219 (1998) に開示）、クロル硫酸（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 295 (1984) に開示）、無水硫酸錯体（例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 721 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, P. 1231 (1985) 等）などを好適に使用することができる。

また、該周知のスルホン化剤に加えて、特許第2884189号公報に記載の

スルホン化剤、すなわち、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、
1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4-ジスルホン酸、1, 2, 4-トリメ
チルベンゼン-5-スルホン酸、1, 2, 4-トリメチルベンゼン-3-スルホ
ン酸、1, 2, 3-トリメチルベンゼン-4-スルホン酸、1, 2, 3, 4-テ
5 トラメチルベンゼン-5-スルホン酸、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン
-4-スルホン酸、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、
1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3, 6-ジスルホン酸、1, 2, 3,
4, 5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1, 3, 5-トリエチルベン
ゼン-2-スルホン酸、1-エチル-3, 5-ジメチルベンゼン-4-スルホン
10 酸、1-エチル-3, 4-ジメチルベンゼン-6-スルホン酸、1-エチル-2,
5-ジメチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 3, 4-テトラエチルベンゼ
ン-5-スルホン酸、1, 2, 4, 5-テトラエチルベンゼン-3-スルホン酸、
1, 2, 3, 4, 5-ペンタエチルベンゼン-6-スルホン酸、1, 3, 5-トリ
イソプロピルベンゼン-2-スルホン酸、1-プロピル-3, 5-ジメチルベ
ンゼン-4-スルホン酸などを用いることも可能である。

上記のスルホン化剤の中でも、スルホン酸基の両側のオルト位に低級アルキル
基が置換された化合物、たとえば、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スル
ホン酸、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 3,
5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチ
ルベンゼン-6-スルホン酸、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4-ジス
20 ルホン酸、1, 3, 5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸、等が特に好まし
く、さらには、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸が最も好まし
い。

ここで、本発明のスルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物を
25 製造する際は、ポリアリーレンエーテル系化合物100質量部に対して、これら
のスルホン化剤は30～50, 000質量部の範囲で加えることが好ましく、5
0～10, 000質量部の範囲で加えればさらに好ましい。スルホン化剤の添加
量が30質量部未満の場合には、スルホン化反応が十分に進行しない傾向があり、
スルホン化剤の添加量が50, 000質量部を越える場合には、反応後のスルホ

ン化剤処理に多くの労力が必要となる傾向がある。

また、本発明のスルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物を製造するために用いられる有機溶媒としては、特に限定されるものではなく、ポリアリーレンエーテル系化合物および／またはスルホン化剤を溶解し、スルホン化
5 反応に悪影響を及ぼさないものであれば従来公知のものを使用することができる。具体例としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、などのハロゲン化脂肪族炭化水素類、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、等のハロゲン化芳香族炭化水素類、ニトロメタン、ニトロベンゼン、など
10 のニトロ化合物、トリメチルベンゼン、トリプチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、などのアルキルベンゼン類、スルホラン、等の複素環化合物類、オクタン、デカン、シクロヘキサン、等の直鎖、分岐鎖または環状の脂肪族炭化水素類が挙げられる。

これらの溶剤は、一種または二種以上を混合してもよく、その使用量は、ポリアリーレンエーテル系化合物およびスルホン化剤の種類によりことなり適宜選択
15 されるが、通常はスルホン化剤100質量部に対して100～2,000質量部の範囲にあることが好ましい。溶剤の量が100質量部未満の場合には、均一なスルホン化反応を進めることが困難となる傾向があり、溶剤の量が2,000質量部を超える場合には、反応後の溶剤とスルホン化剤との分離、溶剤の回収に多
20 くの労力が必要となる傾向がある。

スルホン酸基導入量は必要に応じ、ポリアリーレンエーテル系化合物に対して、スルホン化剤、反応温度、反応時間等のスルホン化条件を設定することによりコントロールすることができる。反応温度は-20～150℃の範囲、反応時間は0.1～100時間の範囲でスルホン化反応を行うことが好ましい。反応温度が
25 -20℃未満では、スルホン化反応の反応速度が遅くなり、反応温度が150℃を超えると、スルホン化の制御が困難となってしまう問題がある。また、本発明のスルホン酸基を含有するポリアリーレンエーテル系化合物を得るためには、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下でスルホン化を行うことが好ましい。得られる重合体が酸化劣化することを防止するためである。

(ポリマー対数粘度)

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、後で述べる方法により測定したポリマー対数粘度が0.1以上であることが好ましい。対数粘度が0.1よりも小さいと、イオン伝導膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。還元比粘度は、0.3以上であることがさらに好ましい。一方、還元比粘度が5を超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

(組成物)

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、単体として使用することができるが、ポリベンズイミダゾール系化合物とともに混合して使用されることが好ましい。また、本発明のスルホン基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、その他のポリマーと組み合わせて使用することもできる。これらのポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン12などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。上記ポリベンズイミダゾール系の化合物やポリビニルピリジンなどの塩

基性ポリマーとの組成物は、ポリマー寸法性の向上のために特に好ましい組み合わせと言える。

5 本発明において、特に、本発明のポリアリーレンエーテル系化合物とともに、酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物を含む組成物により、耐久性だけでなく、加工性やイオン伝導性などにおいても優れた性質を示す新規材料を得ることができる。このような優れた性質を有するため、本発明における上記組成物は、燃料電池用の固体高分子電解質膜用材料として好適に使用することができる。

10 本発明のポリアリーレンエーテル系化合物は、組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは70質量%以上100質量%未満である。本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリエーテル系化合物の含有量が樹脂組成物全体の50質量%未満の場合には、この樹脂組成物を含むイオン伝導膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。

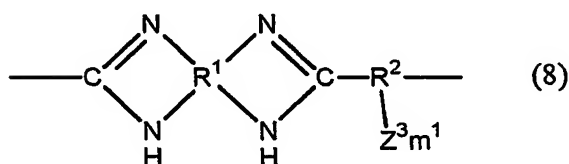
15 本発明のポリアリーレンエーテル系化合物とポリベンズイミダゾール系化合物とを含有する組成物を得るには、ポリベンズイミダゾール系化合物と本発明のポリアリーレンエーテル系化合物とを混合することにより得ることが出来る。そして、この混合されたポリマー組成物は、重合溶液、単離したポリマー、および再溶解させたポリマー溶液等から押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の方法
20 で繊維やフィルムに成形することができる。これらの成形過程の中では、適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。溶解する溶媒としては、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの
25 強酸から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらのうち、特に有機溶媒系から成形することが好ましい。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1～50質

量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。

なお、本発明の組成物は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでいてもよい。

<ポリベンズイミダゾール系化合物>

本発明における酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物は、下記の式(8)で表される構造を含んでいることを特徴としている。



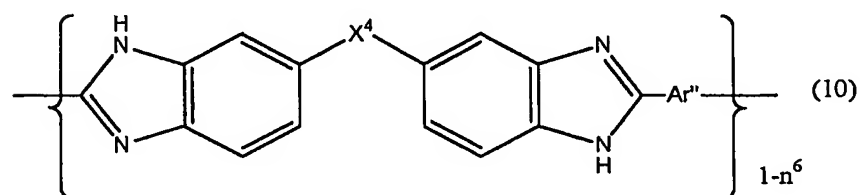
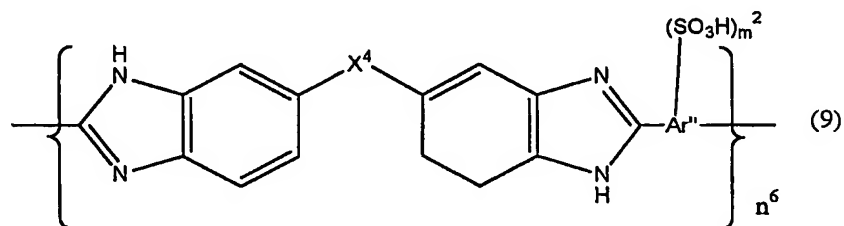
式(8)においては、 m^1 は、1から4の整数を表し、 R^1 はイミダゾール環を形成できる4価の芳香族結合ユニットを、 R^2 は2価の芳香族ユニットを表し、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体あるいは縮合環であってもよく、安定な置換基を有していてもよい。 Z^3 は、スルホン

酸基および／またはホスホン酸基を表し、その一部が塩構造となってもよい。

上記の式(8)で示す構造を含む本発明における酸性基含有ポリベンズイミダゾール系化合物を合成する経路は特には限定されないが、通常は化合物中のイミダゾール環を形成し得る芳香族テトラミン類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物との反応により合成することができる。その際、使用するジカルボン酸の中にスルホン酸基やホスホン酸基、またはそれらの塩を含有するジカルボン酸を使用することで、得られるポリベンズイミダゾール中にスルホン酸基やホスホン酸基を導入することができる。スルホン酸基やホスホン酸基を含むジカルボン酸はそれぞれ一種以上組み合わせて使用することが出来るが、スルホン酸基含有ジカルボン酸とホスホン酸基含有ジカルボン酸を同時に使用することも可能である。

ここで、本発明において、ポリベンズイミダゾール系化合物の構成要素であるベンズイミダゾール系結合ユニットや、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、スルホン酸基もホスホン酸基も有さない芳香族ジカルボン酸結合ユニットや、その他の結合ユニットは、ランダム重合および／または交互的重合により結合していることが好ましい。また、これらの重合形式は一種に限られず、二種以上の重合形式が同一の化合物中で並存していてもよい。

上記の式（８）で示される構成成分を含むスルホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系化合物のうち、下記の式（９）と（１０）で示される構造で表される結合ユニットを n_6 : $(1 - n_6)$ のモル比で構成成分として含むものが特に好ましい。



式（９）および式（１０）においては、 m^2 は１から４の整数を表し、 Ar'' は芳香族結合ユニットを表し、 X^4 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-OPhO-$ より群から選ばれる１種以上であり、 Ph は２価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n_6 \leq 1.0$ の式を満たす。

上記の式（９）、（１０）において、 m_2 が５よりも大きいと、得られるポリマーの耐水性が劣る傾向にあり、モル比 n_6 が 0.2 よりも小さいと、十分なイ

オン伝導性を示さない傾向となる。

上記の式(8)で示される構成成分を含むスルホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系化合物を与える芳香族テトラミンの具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジアミノベンジジン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼン、などおよびこれらの誘導体が挙げられる。これらのうち、式(10)で表される結合ユニットを形成することができる、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼンおよびこれらの誘導体が特に好ましい。

これらの芳香族テトラミン類の誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

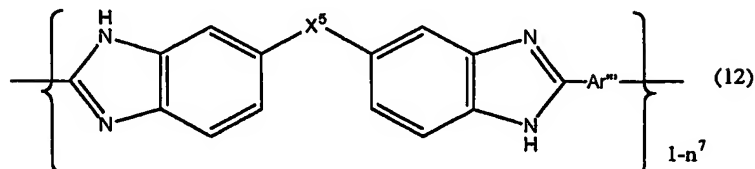
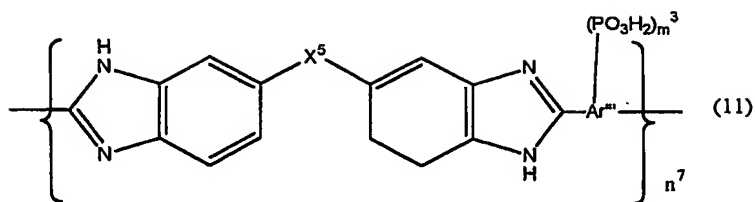
上述の式(8)の構造を与えるスルホン酸基含有ジカルボン酸は、芳香族系ジカルボン酸中に1個から4個のスルホン酸基を含有するものを選択することができるが、具体例としては、例えば、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジカルボキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、4, 6-ジカルボキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 2'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、等のスルホン酸含有ジカルボン酸及びこれらの誘導体を挙げることができる。誘導体としては、ナトリウム、カリウムな

どのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩、アルキルアンモニウム塩などをあげることができる。スルホン酸基含有ジカルボン酸の構造は特にこれらに限定されることはない。上述の式(8)における m^1 は、1から4の整数より選ばれる。 m^1 が5以上であると、ポリマーの耐水性が低下する傾向が出てくるので好ましくない。

スルホン酸基含有ジカルボン酸はそれら単独だけでなく、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しないジカルボン酸とともに共重合の形で導入することができる。スルホン酸基含有ジカルボン酸とともに使用できるジカルボン酸例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等ポリエステル原料として報告されている一般的なジカルボン酸を使用することができ、ここで例示したものに限定されるものではない。

スルホン酸基を含有するジカルボン酸の純度は特に制限されるものではないが、98%以上が好ましく、99%以上がより好ましい。スルホン酸基を含有するジカルボン酸を原料として重合されたポリイミダゾールは、スルホン酸基を含有しないジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、スルホン酸基を含有するジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。スルホン酸基含有ジカルボン酸とともにスルホン酸基を含有しないジカルボン酸を使用する場合、スルホン酸基含有ジカルボン酸を全ジカルボン酸中の20モル%以上とすることでスルホン酸の効果を明確にすることができる。スルホン酸のきわだった効果を引き出すためには、50モル%以上であることがさらに好ましい。スルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、ポリベンズイミダゾール系化合物の導電率が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

上記の式(8)で示される構成成分を含むホスホン酸基含有ポリベンズイミダゾール系化合物としては、下記の式(11)と式(12)で示される構造で表される結合ユニットを n_7 :($1-n_7$)のモル比で構成成分として含むものが特に好ましい。



式(11)および式(12)においては、 m^3 は1から4の整数を表し、 $\text{Ar}^{m'}$ は芳香族結合ユニットを表し、 X^5 は $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ より群から選ばれる1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表すものとする。また、モル比は、 $0.2 \leq n^7 \leq 1.0$ の式を満たす。

上記の式(11)、(12)において、 m^3 が5よりも大きいと、得られるポリマーの耐水性が劣る傾向にあり、モル比 n^7 が0.2よりも小さいと、十分なイオン伝導性を示さない傾向となる。

上記の式(8)で示されるホスホン酸基含有ポリイミダゾールを与える芳香族テトラミンの具体例としては、特に限定されるものではないが、たとえば、1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン、3, 3'-ジアミノベンジジン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、2, 2-ビス(3, 4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼン、などおよびこれらの誘導体が挙げられる。これらのうち、上記の式(9)で表される結合ユニットを形成することが出来る、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、3,

3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルチオエーテル、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)メタン、1, 4-ビス(3, 4-ジアミノフェノキシ)ベンゼンおよびこれらの誘導体が特に好ましい。

5 これらの芳香族テトラミン類の誘導体の具体例としては、塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩などを挙げることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

10 上記の式(11)で示されるホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物を合成する際に用いるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびその誘導体としては、特に限定されるものではなく、芳香族ジカルボン酸骨格中に1個から4個のホスホン酸基を有する化合物を好適に使用することができる。具体例としては、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸
15 基を有する芳香族ジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。芳香族ジカルボン酸骨格中に5個以上のホスホン酸基を有すると、ポリマーの耐水性が低下する傾向が出てくるので好ましくない。

ここで、これらのホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸のホスホン酸誘導体としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩や、アンモニウム塩、
20 アルキルアンモニウム塩などをあげることができる。また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでいてもよい。

そして、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の構造はこれらに限定されることはないが、ここに示したようなフェニルホスホン酸基型のホスホン酸基を
25 有する芳香族ジカルボン酸が好ましい。

本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物の合成に用いる、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の純度は特に限定されるものではないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカ

ルボン酸を原料として重合されたポリベンズイミダゾール系化合物は、スルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を原料として用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。すなわち、
5 芳香族ジカルボン酸の純度が97%未満の場合には、得られるポリベンズイミダゾール系化合物の重合度が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

上記のホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸はそれら単独だけで使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明におけるホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の合成に用いてもよい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともに使用できるスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸としては、特に限定されるものではないが、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのポリエステル原料として報告されている一般的な芳香族ジカルボン酸を使用することができる。
10 15

また、これらの化合物は単独で使用してもよいが、同時に複数使用することもできる。さらに、これらの化合物は、必要に応じて塩化すず(II)や亜リン酸化合物などの公知の酸化防止剤を含んでもよい。
20

本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物の合成において、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸とともにスルホン酸基およびホスホン酸基を有さない芳香族ジカルボン酸を使用する場合、全芳香族ジカルボン酸中におけるホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率を20モル%以上となるように配合することで、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物がホスホン酸基を有することによる優れた効果を明確にすることができる。また、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物がホスホン酸基を有することによるきわだった効果を引き出すためには、ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率
25

を50モル%以上となるように配合することがさらに好ましい。ホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸の含有率が20モル%未満の場合には、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物の導電率が低下して固体高分子電解質の材料として適さないものとなる傾向がある。

- 5 ここで、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それら単独だけで使用してもよいが、両者を共重合反応することにより、本発明におけるスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の合成に用いてもよい。

- 10 また、このとき、上記のスルホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸およびホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸は、それらのみで混合使用してもよいが、スルホン酸基およびホスホン酸基を含有しない芳香族ジカルボン酸とともに共重合反応することにより、本発明のスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物を合成してもよい。

- 15 上述の芳香族テトラミン類およびそれらの誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物と、芳香族ジカルボン酸およびその誘導体よりなる群から選ばれる一種以上の化合物とを用いて、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物を合成する方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、J. F. Wolfe, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition, Vol. 11, p. 601 (1988)に記載されるようなポリリン酸を溶媒とする脱水、環化重合により合成することができる。また、ポリリン酸のかわりにメタンスルホン酸／五酸化リン混合溶媒系を用いた同様の機構による重合を適用することもできる。なお、熱安定性の高いポリベンズイミダゾール系化合物を合成するには、一般によく使用されるポリリン酸を用いた重合が好ましい。

- 25 さらに、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物を得るには、たとえば、適当な有機溶媒中や混合原料モノマー融体の形での反応でポリアミド構造などを有する前駆体ポリマーを合成しておき、その後の適当な熱処理などによる環化反応で目的のポリベンズイミダゾール構造に変換する方法なども使用することができる。

- また、本発明のポリベンズイミダゾール系化合物を合成する際の反応時間は、個々の原料モノマーの組み合わせにより最適な反応時間があるので一概には規定できないが、従来報告されているような長時間をかけた反応では、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系では、得られたポリベンズイミダゾール系化合物の熱安定性が低下してしまう場合もあり、この場合には反応時間を本発明の効果の得られる範囲で短くすることが好ましい。このように反応時間を短くすることにより、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物も熱安定性の高い状態で得ることができる。
- そして、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物を合成する際の反応温度は、個々の原料モノマーの組み合わせにより最適な反応温度があるので一概には規定できないが、従来報告されているような高温による反応では、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有する芳香族ジカルボン酸などの原料モノマーを含む系では、得られたポリベンズイミダゾール系化合物へのスルホン酸基および／またはホスホン酸基の導入量の制御が不能となる場合もあり、この場合には反応温度を本発明の効果の得られる範囲で低くすることが好ましい。このように反応温度を低くすることにより、酸性基の量が多いポリベンズイミダゾール系化合物へのスルホン酸基および／またはホスホン酸基の導入量の制御を可能とし、当該化合物を熱安定性の高い状態で得ることができる。
- また、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物の合成後においては繰返し単位を構成することになる原料モノマーが複数の種類からなる場合には、該繰返し単位同士はランダム重合および／または交互的重合により結合していることで、高分子電解質膜の材料として安定した性能を示す特徴を持つ。ここで、本発明におけるポリベンズイミダゾール系化合物をランダム重合および／または交互的重合の重合形式により合成するには、すべてのモノマー原料を重合初期から当量性を合わせた配合割合で仕込んでおく方法で作ることが好ましい。
- なお、ポリベンズイミダゾール系化合物をランダム重合や交互的重合ではなくブロック重合により合成することもできるが、その際には、当量性をずらした配合割合のモノマー原料の仕込み条件で第一成分のオリゴマーを合成し、さらにモ

ノマー原料を追加して第二成分も含めて当量性が合う形に配合割合を調整した上で重合を行なうことが好ましい。

本発明において、スルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、1,000以上であることが好ましく、3,000以上であればより好ましい。また、この分子量は1,000,000以下であることが好ましく、200,000以下であればより好ましい。この分子量が1,000未満の場合には、粘度の低下によりポリベンズイミダゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この分子量が1,000,000を超えると粘度の上昇によりポリベンズイミダゾール系化合物を成形することが困難になる。また、本発明におけるスルホン酸基および／またはホスホン酸基を有するポリベンズイミダゾール系化合物の分子量は、実質的には濃硫酸中で測定した場合の対数粘度で評価することができる。そして、この対数粘度は0.25以上であることが好ましく、特に0.40以上であればより好ましい。また、この対数粘度は10以下であることが好ましく、特に8以下であればより好ましい。この対数粘度が0.25未満の場合には、粘度の低下によりポリベンズイミダゾール系化合物から良好な性質を備えた成形物を得ることが困難となる。また、この対数粘度が10を超えると粘度の上昇によりポリベンズイミダゾール系化合物を成形することが困難になる。

これまで報告されている、ポリアリーレンエーテル系化合物とポリベンズイミダゾール等の塩基性ポリマーからなるブレンド組成物は、ポリマー間の酸塩基相互作用で、ポリマーの溶解時に沈殿が起こってしまう。そのため、アミン化合物などを添加することで、酸性基ポリマーを塩にすることで、両ポリマーを同一溶媒に溶解させている。このため、例えばイオン伝導膜に成形した後、プロトン伝導性を付与するためには、酸処理をしてアミン塩をはずす工程が必要であった。本発明における酸性基含有ポリベンズイミダゾールは塩基性ポリマー鎖内に酸性基を有しているため、加えた酸性基含有ポリマーと塩を形成して沈殿することがない特徴を有している。このため、両ポリマーをそのまま同一溶媒に均一に溶解することが出来、イオン伝導膜として成形した後、そのままプロトン伝導特性を

示すという利点を有している。

5 溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることができる。例えば加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しスルホン酸基および／またはホスホン酸基含有ポリベンズイミダゾールの成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。

10 本発明のポリアリーレン系化合物とスルホン酸基含有ポリベンズイミダゾール化合物とを含む膜を成形する好ましい方法は、溶液からのキャストである。キャストした溶液から前記のように溶媒を除去して膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥することが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。

15 キャストする基板には、ガラス板やポリテトラフルオロエチレン板などを用いることができる。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。薄すぎると膜としての形態を保てなくなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より好ましくは $100 \sim 500 \mu\text{m}$ である。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を調整することがで

20 25 ける。本発明の膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には $200 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

(成形体の製造)

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその組成物は、押し出し、紡糸、圧延またはキャストなど任意の方法で繊維やフィルムなどの成形体とすることができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、メタノール、エタノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。

溶液中の化合物濃度は0.1～50質量%の範囲であることが好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1質量%未満であると良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50質量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。溶液から成形体を得る方法は従来から公知の方法を用いて行うことができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、化合物を溶解する溶媒と混和することができる化合物非溶媒への浸漬等によって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が、有機溶媒の場合には、加熱又は減圧乾燥によって溶媒を留去させることが好ましい。この際、必要に応じて他の化合物と複合された形で繊維状、フィルム状、ペレット状、プレート状、ロッド状、パイプ状、ボール状、ブロック状などの様々な形状に成形することもできる。溶解挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形ができる点で好ましい。このようにして得られた成形体中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでいてもよいが、必要に応じて酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。

(イオン伝導膜)

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその組成物からイオン伝導膜を作製することもできる。イオン伝導膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してイオン伝導膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥によることがイオン伝導膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、

溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10～1000 μm であることが好ましい。より好ましくは50～500 μm である。溶液の厚みが10 μm よりも薄いとイオン伝導膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、1000 μm よりも厚いと不均一な高分子電解質膜ができやすくなる傾向にある。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーター、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空气中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。

また、本発明のスルホン化ポリアリーレンエーテル系化合物、または、スルホン化反応により本発明のスルホン化ポリアリーレンエーテル系化合物を与えることのできる少なくともスルホン化されていないジオキシビフェニレン構造を有する本発明のスルホン化ポリアリーレンエーテル系化合物前駆体または該前駆体を含む組成物を、フィルム状に成形しておいた後、フィルム形状を保ちながらスルホン化反応を進めることで本発明のイオン伝導膜とすることができる。この時のスルホン化剤としては、上述の各種スルホン化剤を用いることができる。この他にも、例えば特開昭63-292920や特公表2002-543224に記載されているような気体状や霧状のスルホン化剤を用いてスルホン化することも可能である。

本発明のイオン伝導膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には5～200 μm であることが好ましく、5～50 μm であることがさらに好ましく、5～20 μm であることが最も好ましい。イオン伝導膜の厚みが5 μm より薄いとイオン伝導膜の取扱が困難となり燃料電池を作製した場合に短絡等が起こる傾向にあり、200 μm よりも厚いとイオン伝導膜の電気抵抗値が高くなり燃料電池の発電性

能が低下する傾向にある。イオン伝導膜として使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでいてもよいが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに得られた膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。また、イオン伝導膜のイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。イオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である場合には、そのイオン伝導膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあり、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 未満である場合には燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。

- 10 本発明のイオン伝導膜は、メタノールを燃料とするダイレクトメタノール型燃料電池にも有用であることが特徴である。平均厚さ $50 \mu\text{m}$ の膜を作製し、 5 M メタノール水溶液を用いて 25°C で測定したメタノール透過速度が $7 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下の値を示すイオン伝導膜が好ましい。メタノール透過速度は $4 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下であればさらに好ましく、 $1 \text{ mmol/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以下であればより好ましい。このようなメタノール透過性を示すときに特に優れた発電特性を示すためである。なお、膜厚が異なるとメタノール透過速度は一般に大きく異なる傾向を示す。このためメタノール透過性評価は平均厚み $50 \mu\text{m}$ の試料を作製して評価しているが、実際に燃料電池用イオン伝導膜として使用する際には、特に膜厚を限定しているわけではない。平均厚み $50 \mu\text{m}$ の膜とは、
15 実質上は平均厚み $48 \mu\text{m}$ から平均厚み $52 \mu\text{m}$ の範囲に入っているものを示すものとする。

(複合体)

- また、上述した本発明のイオン伝導膜またはフィルム等を電極に設置することによって、本発明のイオン伝導膜またはフィルム等と電極との複合体を得ることができる。この複合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布しイオン伝導膜と電極とを接着する方法またはイオン伝導膜と電極とを加熱加圧する方法等がある。この中でも本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその樹脂組成物を主成分とした接着剤を電極表面に塗布して接着する方法が好ましい。イオン伝導
25

膜と電極との接着性が向上し、また、イオン伝導膜のイオン伝導性を損なうことが少なくなると考えられるためである。

(燃料電池)

- 5 上述したイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を用いて、燃料電池を作製することもできる。本発明のイオン伝導膜またはフィルム等は、耐熱性、加工性、イオン伝導性に優れているため、高温での運転にも耐えることができ、作製が容易で、良好な出力を有する燃料電池を提供することができる。

[実施例]

- 10 以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

溶液粘度：ポリマー粉末を0.5 g/dlの濃度でN-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln [t_a / t_b] / c$ で評価した (t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度)。

- 15 TGA：島津製作所製熱重量測定計 (TGA-50) を用い、アルゴン雰囲気中、昇温速度10℃/minで測定を行った (途中、150℃で30分保持して水分を十分除去する)。

- 20 イオン伝導性測定：自作測定用プローブ (テトラフルオロエチレン製) 上で短冊状膜試料の表面に白金線 (直径：0.2 mm) を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン (株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01) 中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250 F REQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$
- 25

ポリマー骨格構造中のジオキシビフェニレン基量の測定方法：ポリマー重合時にモノマー仕込み比が明確な場合は、そこから骨格構造中のジオキシビフェニレン基量を計算できるが、H-NMR測定によりジオキシビフェニレン含有量を求

めることもできる。この際、イオン交換容量（IEC）から求めたスルホン酸基量や赤外スペクトルなどによる構造情報を参考にすることも有用である。

H-NMR測定：Varian社Gemini-200 NMR分光器を使用し、DMSO-d₆溶液、80℃で測定した。

- 5 メタノール透過速度：イオン交換膜の液体燃料透過速度はメタノールの透過速度として、以下の方法で測定した。25℃に調整した5M（モル／リットル）のメタノール水溶液に24時間浸漬した平均厚み50μmのイオン交換膜（平均厚みが48μmから52μmの範囲に入っているものを平均厚み50μmの膜とする）をH型セルに挟み込み、セルの片側に100mlの5Mメタノール水溶液を、
10 他方のセルに100mlの超純水（18MΩ・cm）を注入し、25℃で両側のセルを攪拌しながら、イオン交換膜を通して超純水中に拡散してくるメタノール量をガスクロマトグラフを用いて測定することで算出した（イオン交換膜の面積は、2.0cm²）。

- イオン交換容量（IEC）：窒素雰囲気下で一晩乾燥した試料の重量を量り、
15 水酸化ナトリウム水溶液と攪拌処理した後、塩酸水溶液による逆滴定でもとめた。

- 発電評価：Pt/Ru触媒担持カーボン（田中貴金属工業株式会社TEC61E54）に少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えて湿らせた後、デュポン社製20%ナフィオン溶液（品番：SE-2019.2）を、Pt/Ru触媒担持カーボンとナフィオンの重量比が2.5：1になるように加えた。次いで
20 攪拌してアノード用触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、ガス拡散層となる東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が2mg/cm²になるようにスクリーン印刷により塗布乾燥して、アノード用電極触媒層付きカーボンペーパーを作製した。また、Pt触媒担持カーボン（田中貴金属工業株式会社TEC10V40E）に少量の超純水およびイソプロピルアルコールを加えて湿らせた後、デュポン社製20%ナフィオン溶液（品番：SE-2019
25 2）を、Pt触媒担持カーボンとナフィオンの重量比が2.5：1となるように加え、攪拌してカソード用触媒ペーストを調製した。この触媒ペーストを、撥水加工を施した東レ製カーボンペーパーTGPH-060に白金の付着量が1mg/cm²となるように塗布・乾燥して、カソード用電極触媒層付きカーボンペー

パーを作製した。上記2種類の電極触媒層付きカーボンペーパーの間に、膜試料を、電極触媒層が膜試料に接するように挟み、ホットプレス法により130℃、8MPaにて3分間加圧、加熱することにより、膜-電極接合体とした。この接合体をElectrochem社製評価用燃料電池セルFC25-02SPに組み込み、燃料電池発電試験機（株式会社東陽テクニカ製）を用いて発電試験を行った。発電は、セル温度40℃で、アノードおよびカソードにそれぞれ40℃に調整した2mol/lのメタノール水溶液（1.5ml/min）および高純度酸素ガス（80ml/min）を供給しながら行った。

（実施例1）

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩（略号：S-DCDPS）5.2335g（0.01065mol）、2, 6-ジクロロベンゾニトリル（略号：DCBN）2.3323g（0.013559mol）、4, 4'-ビフェノール4.5086g（0.02421mol）、炭酸カリウム3.8484g（0.02784mol）、モレキュラーシーブ2.61gを100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35mlのNMPを入れて、150℃で一時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた（約5時間）。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は1.24を示した。

ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200μm厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、希硫酸（濃硫酸6ml、水300ml）中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去した。得られたフィルムのIRスペクトルを図1に示す。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.17S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度（200℃での試料重量を基準にして測定）は389℃であった。

（実施例2）

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩
(略号: S-DCDPS) を 3.9251 g (0.00799 mol)、2,
6-ジクロロベンゾニトリル (略号: DCBN) を 2.7904 g (0.016
22 mol) とする以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、ポリマーを得
た。ポリマーの対数粘度は、1.58 を示した。

濃度を調整したポリマー NMP 溶液を、ホットプレート上ガラス板に厚みを調
節してキャストし、フィルム状になるまで NMP を留去した後、水中に一晩以上
浸漬することで、厚さ平均 50 μm のフィルムを調整した。得られたフィルムは、
希硫酸 (濃硫酸 6 ml、水 300 ml) 中で 1 時間処理して塩をはずした後、純
水でさらに 1 時間浸漬することで酸成分を除去した。本フィルムのイオン伝導性
を測定したところ、0.11 S/cm の値を示した。本フィルムの熱重量測定に
よる 3% 重量減少温度 (200°C での試料重量を基準にして測定) は 389°C で
あった。メタノール透過速度は、3.92 mmol/m²·sec を示した。得
られたフィルムを沸騰水中 5 時間浸漬しても、膜形態を良好に保持していた。

(実施例 3)

実施例 2 において S-DCDPS と DCBN の比率を変えてポリマーを合成し、
同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。また、S-DCDPS : DCBN = 3
8 : 62 (モル比) から得られたポリマーフィルムの IR スペクトルと TGA チ
ャートを図 2, 3 に示す。

表 1

モノマー比 (モル比)		反応時間 (hr)	対数粘度 (dl/g)	導電率 (S/cm)	3%減量 温度 (°C)	メタノール透過速度 (mmol/m ² ·sec)
S-DCDPS	DCBN					
22	78	3	1.37	0.03	379	2.27
23	77	6	1.00	0.04	367	2.60
28	72	6	1.09	0.07	385	3.87
38	62	5	0.77	0.14	380	5.68
50	50	9	1.15	0.22	369	8.45
60	40	6	0.99	0.27	382	10.5
70	30	11	1.10	0.36	351	12.0
80	20	9	0.84	0.45	324	14.5

(実施例 4)

実施例 3 において S-DCDPS と DCBN の比率を S-DCDPS : DCBN = 48 : 52 (モル比) として、同様の評価を行った。本ポリマー骨格構造のジオキシビフェニレン基量は、54.3 wt % である。ポリマー対数粘度は 0.92 であった。作製したフィルムの滴定でもとめた IEC は、2.19 meq / g、イオン伝導率は 0.28 S / cm、3 % 重量減少温度は 381 °C であった。本フィルムを 130 °C 飽和蒸気雰囲気条件に 4 時間放置したが、フィルム形態を良好に保持していた。

(比較例 1)

実施例 1 において DCBN を用いずにポリマーを合成したところ、得られたポリマーは水溶性となり、イオン伝導膜としての評価をすることは出来なかった。

(比較例 2)

実施例 1 において S-DCDPS を用いずにポリマーを合成したところ、反応時間 2.5 時間で対数粘度 2.76 のポリマーが得られた。フィルムのイオン伝導性は測定限界以下だった。

(比較例 3)

実施例 1 において DCBN の代わりに 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン 3.8934 g (0.013559 mole) を用いて重合したところ、対数粘度 0.70 のポリマーを得るのに、16 時間を要した。

(比較例 4)

実施例 3 において、S-DCDPS 11.872 g (0.02417 mole)、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン (略号: DCDPS) 8.482 g (0.02954 mole)、4, 4'-ビフェノール 10.000 g (0.05370 mole)、炭酸カリウム 8.536 g (0.06176 mole)、NMP 100 ml として、同様の評価を行った。本ポリマー骨格構造のジオキシビフェニレン基量は、46.0 wt % であった。11 時間重合したポリマー対数粘度は 0.71 であった。作製したフィルムの滴定でもとめた IEC は、1.69 meq / g、イオン伝導率は 0.19 S / cm、3 % 重量減少温度は 372 °C であった。本フィルムを 130 °C 飽和蒸気雰囲気条件に 4 時間放置したが、フィルムが融着し、形態の崩れが認められた。

(実施例 5)

比較例 4 において、S-DCDPS 10.025 g (0.02041 mole)、DCDPS 1.851 g (0.00644 mole)、DCBN 4.619 g (0.02685 mole) として、同様の評価を行った。本ポリマー骨格構造のジオキシビフェニレン基量は、53.7 wt% であった。7 時間重合したポリマー対数粘度は 0.62 であった。作製したフィルムの滴定でもとめた IEC は、1.73 meq/g、イオン伝導率は 0.16 S/cm、3% 重量減少温度は 372°C であった。本フィルムを 130°C 飽和蒸気雰囲気条件に 4 時間放置したが、フィルムの融着は認められなかった。

10 (実施例 6)

DCBN 14.029 g (0.08156 mole)、4,4'-ビフェノール 15.1873 g (0.08156 mole)、炭酸カリウム 12.963 g (0.09379 mole) を 300 ml 四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。110 ml の NMP を入れて、150°C で一時間攪拌した後、反応温度を 195-200°C に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた (約 2 時間)。放冷の後、得られたポリマーを水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で 1 時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は 1.65 を示した。本ポリマーのジオキシビフェニレン基量は 64.6 wt% である。ポリマー 1 g を濃硫酸 20 ml とともに 65°C に加熱して 7 時間攪拌した。ポリマー溶液を水中に注いでポリマーを回収し、洗液が中性になるまで水洗を繰り返した後乾燥した。得られたスルホン化ポリマーの収量は 1.1 g であった。滴定でもとめた IEC は、1.61 meq/g であった。本試料を 130°C 飽和蒸気雰囲気条件に 4 時間放置したが、形態の明確な変化は認められなかった。

25 (実施例 7)

S-DCDPS 14.332 g (0.02917 mole)、DCBN 6.387 g (0.03713 mole)、4,4'-ビフェノール 12.3468 g (0.06631 mole)、炭酸カリウム 10.5387 g (0.07625 mole) を 300 ml 四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。110 ml

のNMPを入れて、150℃で一時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた（約6時間）。放冷の後、得られたポリマーを水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は1.06を示した。ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200μm厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、室温下で90分間濃硫酸中に浸漬した。純水で1時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥の後、本フィルムの滴定でもとめたIECは、2.43meq/gであり、イオン伝導性を測定したところ、0.36S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度（200℃での試料重量を基準にして測定）は331℃であった。本フィルムのIRスペクトルを図4に示す。

（実施例8）

実施例7の重合において、DCBN9.237g（0.05370mol）、4,4'-ビフェノール10.000g（0.05370mol）、炭酸カリウム8.536g（0.06176mol）、NMP100mlとして、同様の反応を行った。3時間重合したポリマー対数粘度は2.76であった。ポリマー1gを、室温下濃硫酸に63時間浸漬した。純水で1時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥の後、滴定でもとめたIECは、1.90meq/gであった。

（実施例9）

実施例8で得られたポリマーを用いて、実施例7と同様のフィルムを作製した。得られたフィルムを室温下濃硫酸に90時間浸漬した。純水で1時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥した後、滴定でもとめたIECは、1.17meq/gであり、イオン伝導性を測定したところ、0.011S/cmであった。

（比較例5）

実施例9において得られた濃硫酸浸漬前のフィルムのイオン伝導性は測定限界以下であった。

（実施例10）

3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルスルホン（略号：TAS）1.

500 g ($5.389 \times 10^{-3} \text{ mole}$)、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略号: STA、純度 99%) 1.445 g ($5.389 \times 10^{-3} \text{ mole}$)、ポリリン酸 (五酸化リン含量 75%) 20.48 g、五酸化リン 16.41 g を重合容器に量り取る。窒素を流し、オイルバス上ゆっくり攪拌しながら 100°C まで昇温する。100°C で 1 時間保持した後、150°C に昇温して 1 時間、200°C に昇温して 4 時間重合した。重合終了後放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いて pH 試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは 80°C で終夜減圧乾燥した。ポリマーの対数粘度は、1.71 を示した。本酸性基含有ポリベンズイミダゾールポリマーを TTS100 と称する。

S-DCDPS 5.9472 g (0.01211 mole)、DCBN 2.0824 g (0.01211 mole)、4, 4'-ビフェノール 4.5086 g (0.02421 mole)、炭酸カリウム 3.8484 g (0.02784 mole) を 100 ml 四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35 ml の NMP を入れて、150°C で一時間攪拌した後、反応温度を 195-200°C に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた (約 5 時間)。放冷の後、水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、水浸漬を繰り返して洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は 1.24 を示した。このポリマーを S-DCDPS : DCBN = 1 : 1 ポリマーと称する。

3 g の TTS100 を 15 ml NMP にオイルバス上で 170°C に加熱して溶解させ、3 g の S-DCDPS : DCBN = 1 : 1 ポリマーを NMP 9 ml に室温で溶解させ、両用液を室温で混合することにより均一溶液を得た。この溶液を、ホットプレート上で、ガラス板上に約 500 μm 厚に流延し、NMP を蒸発させた。フィルムをガラス板からはがし、終夜水浸漬後、70°C の 1M 硫酸水溶液で 1 時間処理後、水洗を繰り返してイオン伝導性測定用フィルムを作製した。80°C 95% RH におけるイオン伝導度は 0.004 S/cm を示した。メタノール透過速度は、1.15 $\text{mmol} / \text{m}^2 \cdot \text{sec}$ を示した。1 cm 角に切り出した本フィルムを 100°C 熱水に 1 時間浸漬したがフィルム形状に変化は見られなかった。フィルムの熱重量測定による 3% 重量減少温度 (200°C での試料重量

を基準にして測定)は372℃であった。滴定で求めたIECは、2.18を示した。

(実施例11)

5 実施例10と同様にして、S-D CDPS : DCBN=38 : 62ポリマーを合成し(得られたポリマーの対数粘度は、1.31であった)、フィルム作製時にTTS100を1gを10gのNMPに、S-D CDPS : DCBN=38 : 62ポリマー4gを10gのNMPに溶解する以外は、例10と同様にして評価した。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.034 S/cmを示した。メタノール透過速度は、2.62 mmol/m²・secを示した。1cm角に
10 切り出した本フィルムを100℃熱水に1時間浸漬したがフィルム形状に変化は見られなかった。フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度(200℃での試料重量を基準にして測定)は357℃であった。滴定で求めたIECは、1.81を示した。

(実施例12)

15 実施例10と同様にして、S-D CDPS : DCBN=70 : 30ポリマーを合成し(得られたポリマーの対数粘度は、1.02であった)、フィルム作製時にTTS100を1gを10gのNMPに、S-D CDPS : DCBN=70 : 30ポリマー4gを10gのNMPに溶解する以外は、実施例10と同様にして評価した。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.16 S/cmを示した。
20 1cm角に切り出した本フィルムを100℃熱水に1時間浸漬したがフィルム形状に変化は見られなかった。フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度(200℃での試料重量を基準にして測定)は376℃であった。滴定で求めたIECは、2.60を示した。

(比較例6)

25 実施例12で合成したS-D CDPS : DCBN=70 : 30ポリマーのみでフィルムを作製し、80℃95%RHにおけるイオン伝導度を測定したところ0.38 S/cmを示した。しかし、1cm角に切り出した本フィルムを100℃熱水に浸漬したところ、フィルムは大きく膨潤し、形態が崩れた。

(比較例7)

実施例 12において、STAを用いずにTAS₂のみでポリベンズイミダゾールを合成した。得られたポリマーの対数粘度は、2.33であった。このポリマーを用いて、実施例10と同様の組成のS-DCDPS:DCBN=70:30ポリマーとの組成物フィルムを作製して評価した。ただこの場合は、混合NMP溶液とした際、酸塩基ポリマーコンプレックスとして沈殿する挙動がみられたため、S-DCDPS:DCBN=70:30のポリマーをトリエチルアミン化して均一溶液とし、フィルム化後アミン塩をはずして目的のブレンドフィルムを作製する必要があった。また、80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.009 S/cmと低い値を示した。

10 (実施例 13)

4, 4'-ビス(4-フェノキシフェニル)ジフェニルエーテル8.98 g (0.01773 mol)、イソフタル酸クロリド(3.60 g (0.01773 mol))をジクロロエタン200 mlに溶解し、氷浴で冷却した後塩化アルミニウム6.15 g (0.0461 mol)を加えた。1時間攪拌した後、氷欲を除き室温でさらに17時間重合を続けた。反応物はメタノールに注いでポリマーを取り出し、希塩酸に引き続き熱水で洗浄を繰り返した後、乾燥した。得られたポリマーを濃硫酸中で測定した対数粘度は1.01。本ポリマー骨格構造のジオキシビフェニレン基量は、57.9 wt%である。

ポリマー1 gを濃硫酸20 mlに溶解し、室温で5時間攪拌した。ポリマー溶液を水中に注いでポリマーを回収し、洗液が中性になるまで水洗を繰り返した後乾燥した。得られたスルホン化ポリマーの収量は1.0 gであった。スルホン化ポリマー500 mgをNMP2.5 mlに室温で攪拌して溶解し、ホットプレート上で加温したガラス板上に厚み200 μmにキャストし、溶媒を留去後、水浸漬してフィルムを得た。フィルムは100℃希硫酸中1時間浸漬処理した後、100℃純水中でさらに1時間浸漬処理した。イオン交換容量は、2.02 meq/gであった。80℃、98%RHで測定したイオン伝導率は、0.19 S/cmを示した。NMP溶液により測定した対数粘度は、1.67であった。TGA測定において、200℃での重量を基準にした3%重量減少温度は346℃であった。メタノール透過速度は、6.81 mmol/m²・secを示した。1 c

m角に切り出した本フィルムを100℃熱水に1時間浸漬したがフィルム形状に変化は見られなかった。

(実施例14)

実施例1において、S-D CDPSのかわりに3, 3'-ジスルホ-4, 4'-
5 ジクロロジフェニルケトン2ナトリウム塩6.2992g (0.01065m
ole)を用いて、20時間重合した。得られたポリマーの対数粘度は0.67
を示した。実施例1と同様に作製したフィルムのイオン伝導性を測定したところ、
0.14 S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温
度(200℃での試料重量を基準にして測定)は358℃であった。

10 (実施例15)

実施例3と同様にしてS-D CDPS : DCBN=55 : 45のポリマーを合
成した。実施例3と同様にフィルムを作製し、得られたフィルムを濃硫酸に3時
間室温で浸漬したのち、水洗して得られたフィルムはもとのフィルム形状を維持
していた。イオン交換容量は、3.15 meq/gであった。本フィルムのイオ
ン伝導性を測定したところ、80℃95%RHにおいて0.56 S/cmの値を
15 示し、湿度条件を50%RHにしても0.02 S/cmの値を示した。本フィル
ムの熱重量測定による3%重量減少温度(200℃での試料重量を基準にして測
定)は361℃であった。メタノール透過速度は、9.97 mmol/m² · s
ecを示した。得られたフィルムを沸騰水中5時間浸漬しても、膜形態を良好に
20 保持していた。

(実施例16)

実施例15と同様にしてS-D CDPS : DCBN=80 : 20のポリマーを
合成した。得られたポリマーを濃硫酸に1時間室温で浸漬したのち、水洗して得
られたポリマーのイオン交換容量は、3.37 meq/gであった。得られた
25 ポリマーを実施例11におけるS-D CDPS : DCBN=38 : 62ポリマー
の代わりに使用して、TTS100とブレンドフィルムを作製した。得られたフ
ィルムの80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.21 S/cmを示した。
メタノール透過速度は、11.5 mmol/m² · secを示した。1cm角に
切り出した本フィルムを100℃熱水に1時間浸漬したがフィルム形状に変化は

見られなかった。フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度（200℃での試料重量を基準にして測定）は371℃であった。

（実施例17）

実施例11において、S-D CDPS : DCBN = 38 : 62ポリマーの代わりに実施例13で得られたポリマーを用いて同様に評価した。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.051 S/cmを示した。メタノール透過速度は、3.03 mmol/m²・secを示した。1cm角に切り出した本フィルムを100℃熱水に1時間浸漬したがフィルム形状に変化は見られなかった。フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度（200℃での試料重量を基準にして測定）は366℃であった。滴定で求めたIECは、1.39を示した。

（実施例18）

4, 4'-ビフェノールの代わりにビスフェノールA 5.5199 gを用いる以外は実施例2と同様にして重合を行い、ポリマーを得た。ポリマーの対数粘度は、1.31を示した。作製したフィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.14 S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度は362℃であった。メタノール透過速度は、6.61 mmol/m²・secを示した。得られたフィルムを沸騰水中5時間浸漬しても、膜形態を良好に保持していた。

（実施例19）

実施例2において、2, 6-ジクロロベンゾニトリルの代わりに等モル量の2, 4-ジフルオロベンゾニトリルを用いてポリマーを合成した。ポリマーの対数粘度は、0.61を示した。作製したフィルムのイオン伝導性を測定したところ、0.11 S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度は371℃であった。メタノール透過速度は、4.24 mmol/m²・secを示した。得られたフィルムを沸騰水中5時間浸漬しても、膜形態を良好に保持していた。

（実施例20）

実施例3においてS-D CDPS : DCBN = 38 : 62（モル比）で得られたポリマーから作製したフィルムを用いて、発電評価を実施した。得られた結果

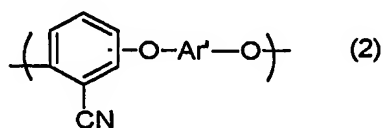
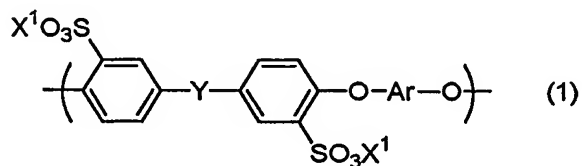
を図 5 に示す。デュポン社製ナフィオン 1 1 2（登録商標）フィルムを用いて、同様に評価したものに比べ、優れた発電特性を示していることが認められた。

- 5 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

1. 一般式(1)および一般式(2)で示されるポリマー構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物。

5

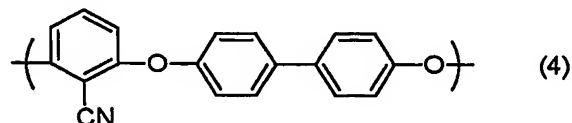
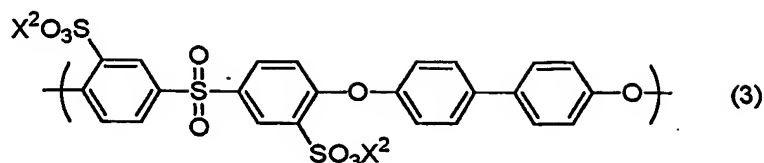


ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示し、Ar'は2価の芳香族基を示す。

10 2. 前記ArまたはAr'のうち少なくとも一方が、-Ph-Ph-基を含むことを特徴とする、請求項1に記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

15 3. 結合したスルホン酸基を除いた骨格構造において、-O-Ar-O-ユニットまたは-O-Ar'-O-ユニット、あるいはこれらのユニットの合計が、ポリマー構造中の52質量%以上を占めることを特徴とする請求項1に記載のポリアリーレンエーテル化合物。

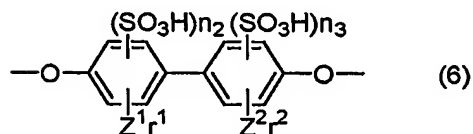
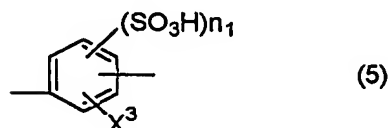
4. 一般式(3)および一般式(4)で表わされるポリマー構成成分を含むことを特徴とする、請求項2に記載のポリアリーレンエーテル化合物。



ただし、 X^2 は、Hまたは1価のカチオン種を表わす。

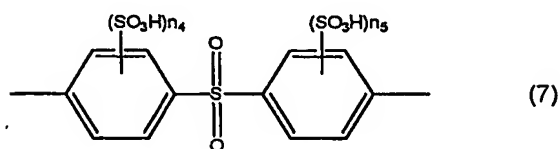
5. 一般式(5)および一般式(6)で表わされるポリマー構成成分をさらに含むことを特徴とする、請求項1に記載のポリアリーレンエーテル化合物。

5



ただし、式(5)および(6)において、 n_1 、 n_2 および n_3 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_1 、 n_2 および n_3 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、 $n_2 + n_3$ は1～4の整数である。 X^3 は、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群から選択される1種または2種以上の官能基であり、 Y は水素、金属原子、各種アンモニウムを表わし、 R は水素およびアルキル基からなる群より選択される1種または2種の基を表わす。 Z^1 および Z^2 は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子よりなる群より選択される1種または2種以上の官能基であり、 r^1 および r^2 は、芳香環あたりの Z^1 および Z^2 のそれぞれの結合数を表わし、 r^1 および r^2 はそれぞれ独立して0～4の整数であり、 $n_2 + r^1 \leq 4$ 、 $n_3 + r^2 \leq 4$ である。

6. 一般式(7)で表わされるポリマー構成成分をさらに含むことを特徴とする、請求項5に記載のポリアリーレンエーテル化合物。



5

ただし、式(7)において、 n_4 および n_5 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_4 および n_5 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は、1～4の整数である。

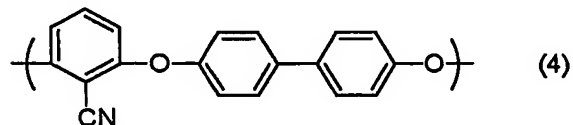
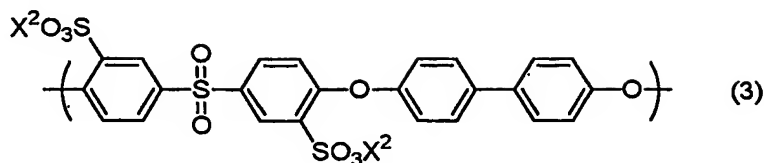
10 7. スルホン酸基含有量が、0.3～3.5 meq/gの範囲内であることを特徴とする、請求項1に記載のポリアリーレンエーテル化合物。

8. スルホン酸基含有量が、0.2～6.0 meq/gの範囲内であることを特徴とする、請求項5に記載のポリアリーレンエーテル化合物。

15

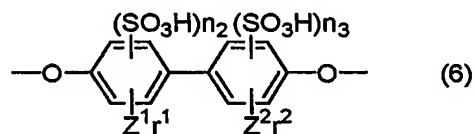
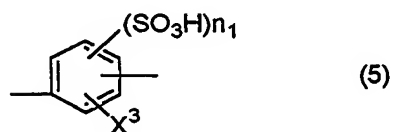
9. ポリマー構造中にジオキシビフェニレンユニット(—O—Ph—Ph—O—)を52質量%以上含むポリアリーレンエーテル系高分子に対して、スルホン酸基を導入した構造であることを特徴とする、ポリアリーレンエーテル系化合物。

20 10. 一般式(3)および一般式(4)で表わされるポリマー構成成分を含むことを特徴とする、請求項9に記載のポリアリーレンエーテル化合物。



ただし、 X^2 は、Hまたは1価のカチオン種を表わす。

11. 一般式(5)および一般式(6)で表わされるポリマー構成成分をさらに含むことを特徴とする、請求項9に記載のポリアリーレンエーテル化合物。



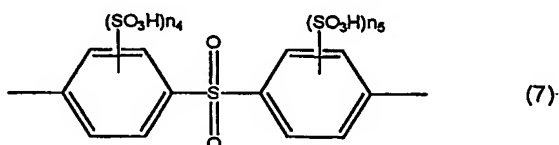
5

ただし、式(5)および(6)において、 n_1 、 n_2 および n_3 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_1 、 n_2 および n_3 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、 $n_2 + n_3$ は1～4の整数である。 X^3 は、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群から選択される1種または2種以上の官能基であり、 Y は水素、金属原子、各種アンモニウムを表わし、 R は水素およびアルキル基からなる群より選択される1種または2種の基を表わす。 Z^1 および Z^2 は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子よりなる群より選択される1種または2種以上の官能基であり、 r^1 および r^2 は、芳香環あたりの Z^1 および Z^2 のそれぞれの結合数を表わし、 r^1 および r^2 はそれぞれ独立して0～4の整数であり、 $n_2 + r^1 \leq 4$ 、 $n_3 + r^2 \leq 4$ である。

10

15

12. 一般式(7)で表わされるポリマー構成成分をさらに含むことを特徴とする、請求項11に記載のポリアリーレンエーテル化合物。

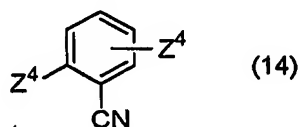
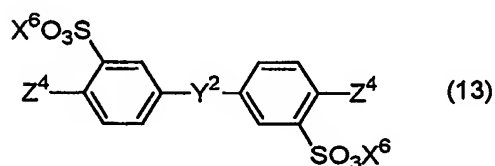


5 5 ただし、式(7)において、 n_4 および n_5 は、芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表わし、 n_4 および n_5 はそれぞれ独立して0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は、1～4の整数である。

10 13. スルホン酸基含有量が、0.2～6.0 meq/gの範囲内であることを特徴とする、請求項9に記載のポリアリーレンエーテル化合物。

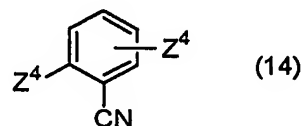
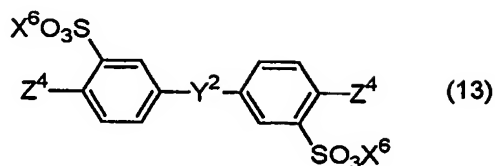
14. 一般式(13)および(14)で表わされる化合物とビスフェノール系化合物とをモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする、請求項1に記載のポリアリーレンエーテル化合物の製造方法。

15



ただし、 Y^2 はスルホン基またはケトン基、 X^6 は1価のカチオン種、 Z^4 は塩素またはフッ素を示す。

20 15. 一般式(13)および(14)で表わされる化合物とビスフェノール系化合物とをモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする、請求項9に記載のポリアリーレンエーテル化合物の製造方法。



ただし、 Y^2 はスルホン基またはケトン基、 X^6 は1価のカチオン種、 Z^4 は塩素またはフッ素を示す。

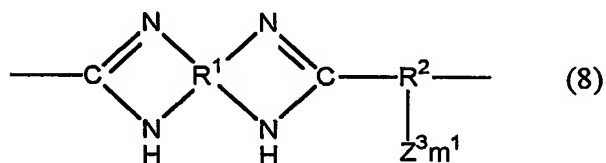
5

16. 請求項1に記載のポリアリーレンエーテル化合物を50～100質量%含有することを特徴とする組成物。

10 17. 請求項9に記載のポリアリーレンエーテル化合物を50～100質量%含有することを特徴とする組成物。

18. 一般式(8)で表わされるポリマー構成成分を含むポリベンズイミダゾール系化合物と、請求項1に記載のポリアリーレンエーテル系化合物とを含有することを特徴とする組成物。

15

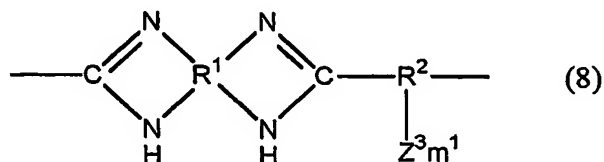


ただし、式中、 m^1 は1から4の整数を表わし、 R^1 はイミダゾール環を形成可能な4価の芳香族結合ユニットを表わし、 R^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体または縮合環であってもよく、安定な置換基を有していてもよく、 Z^3 はスルホン酸基および／またはホスホン酸基を表わし、その一部が塩構造となっていててもよ

20

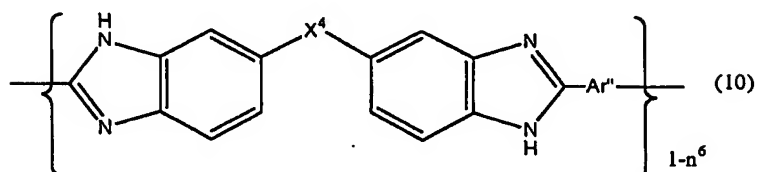
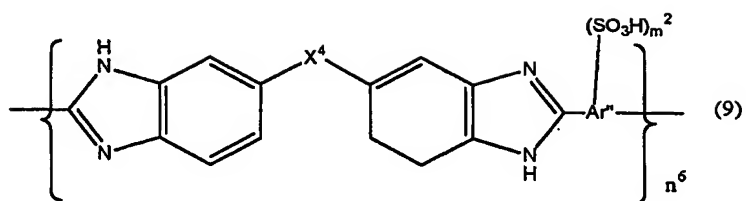
い。

19. 一般式(8)で表わされるポリマー構成成分を含むポリベンズイミダゾール系化合物と、請求項9に記載のポリアリーレンエーテル系化合物とを含有する
- 5 ことを特徴とする組成物。



- ただし、式中、 m^1 は1から4の整数を表わし、 R^1 はイミダゾール環を形成可能な4価の芳香結合ユニットを表わし、 R^2 は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 R^1 および R^2 はいずれも芳香環の単環であっても複数の芳香環の結合体または縮合環であってもよく、安定な置換基を有していてもよく、 Z^3 はスルホン酸基および／またはホスホン酸基を表わし、その一部が塩構造となってもよい。
- 10

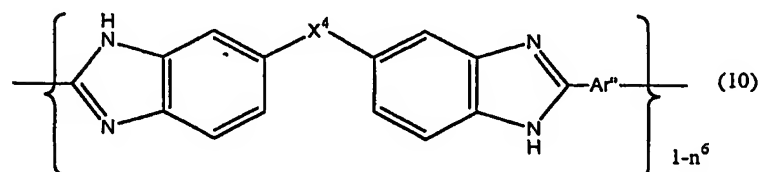
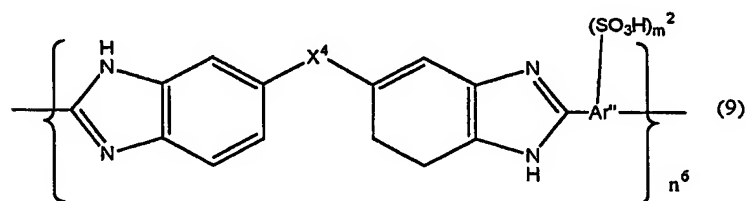
20. ポリベンズイミダゾール系化合物が一般式(9)と(10)とで表わされるポリマー構成成分を、(9) : (10) = n^6 : (1 - n^6) のモル比で含有することを特徴とする、請求項18に記載の組成物。
- 15



ただし、式中、 m^2 は1～4の整数を表わし、 Ar'' は、2価の芳香族結合ユニットを表わし、 X^4 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ からなる群より選択される1種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、 $0.2 \leq n_6 \leq 1.0$ である。

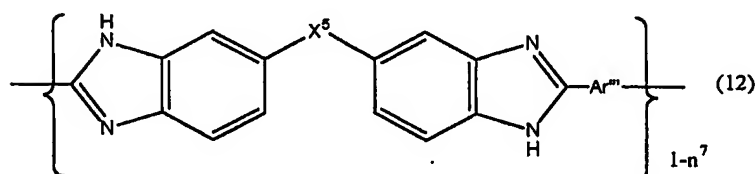
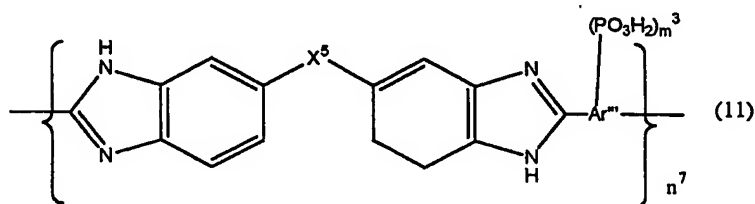
21. ポリベンズイミダゾール系化合物が一般式(9)と(10)とで表わされるポリマー構成成分を、 $(9) : (10) = n^6 : (1 - n^6)$ のモル比で含有することを特徴とする、請求項19に記載の組成物。

10



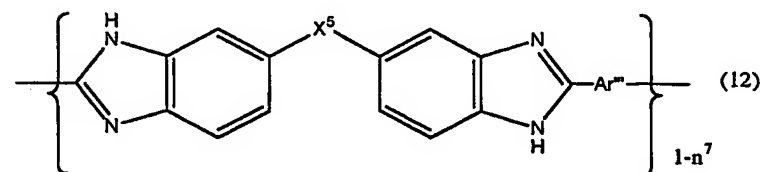
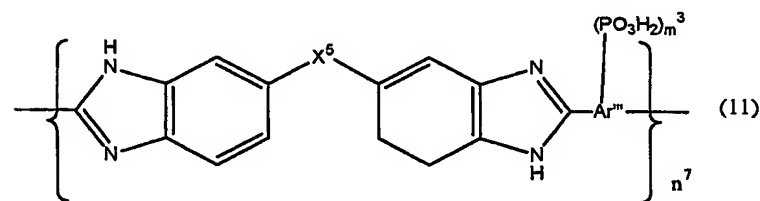
ただし、式中、 m^2 は1～4の整数を表わし、 Ar'' は、2価の芳香族結合ユニットを表わし、 X^4 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{OPhO}-$ からなる群より選択される1種以上であり、Phは2価の芳香族結合ユニットを表わし、 $0.2 \leq n_6 \leq 1.0$ である。

22. ポリベンズイミダゾール系化合物が一般式(11)と(12)とで表わされるポリマー構成成分を、(11) : (12) = n^7 : (1 - n^7) のモル比で含有することを特徴とする、請求項18に記載の組成物。



- 5 ただし、式中、 m^3 は1～4の整数を表わし、 Ar''' は芳香族結合ユニットを表わし、 X^5 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ からなる群より選択される1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 n^7 は0.2～1.0の範囲内である。

- 10 23. ポリベンズイミダゾール系化合物が一般式(11)と(12)とで表わされるポリマー構成成分を、(11) : (12) = n^7 : (1 - n^7) のモル比で含有することを特徴とする、請求項19に記載の組成物。



ただし、式中、 m^3 は1～4の整数を表わし、 $Ar^{''}$ は芳香族結合ユニットを表わし、 X^5 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-OPhO-$ からなる群より選択される1種以上であり、 Ph は2価の芳香族結合ユニットを表わし、 n^7 は0.2～1.0の範囲内である。

5

24. 前記ポリアリーレンエーテル系化合物および／またはポリベンズイミダゾール系化合物中に含まれる、スルホン酸および／またはホスホン酸の量が0.

5～4.0当量/kgであることを特徴とする、請求項16に記載の組成物。

10

25. 前記ポリアリーレンエーテル系化合物および／またはポリベンズイミダゾール系化合物中に含まれる、スルホン酸および／またはホスホン酸の量が0.

5～4.0当量/kgであることを特徴とする、請求項17に記載の組成物。

26. 請求項1に記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

15

27. 請求項9に記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

28. 平均厚さが50 μm の膜に対する5Mのメタノール水溶液のメタノール透過速度が25 $^{\circ}C$ において7mmol/m²・sec以下であることを特徴とする請求項26に記載のイオン伝導膜。

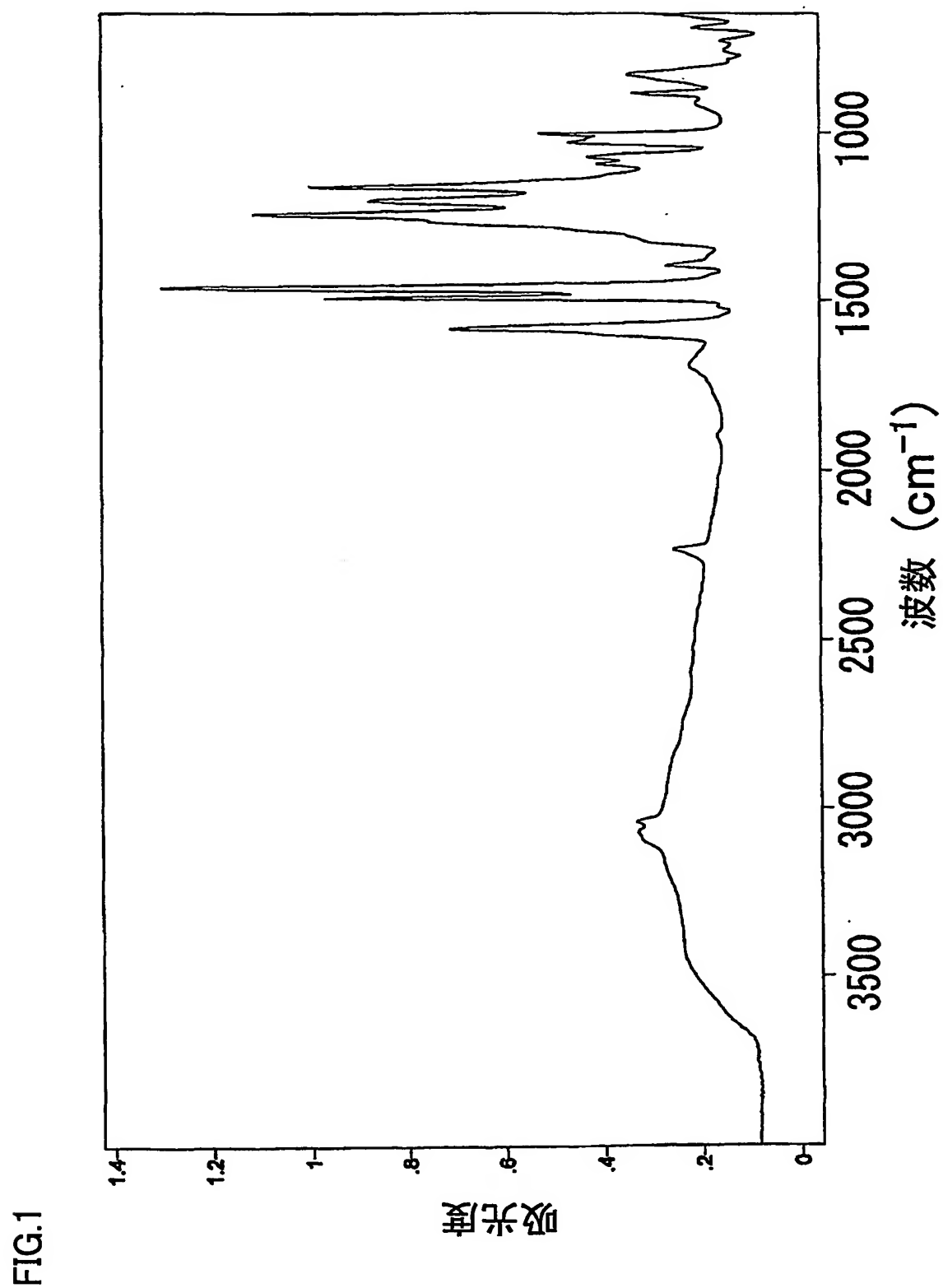
20

29. 平均厚さが50 μm の膜に対する5Mのメタノール水溶液のメタノール透過速度が25 $^{\circ}C$ において7mmol/m²・sec以下であることを特徴とする請求項27に記載のイオン伝導膜。

25

30. 請求項1に記載の化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000 μm の範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする、請求項26に記載のイオン伝導膜の製造方法。

- 5 3 1. 請求項 9 に記載の化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が 10～1000 μm の範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする、請求項 27 に記載のイオン伝導膜の製造方法。
- 3 2. 請求項 26 に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。
- 10 3 3. 請求項 27 に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。
- 3 4. 請求項 32 に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。
- 15 3 5. 請求項 33 に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。
- 3 6. 燃料としてメタノールを用いることを特徴とする、請求項 34 に記載の燃料電池。
- 20 3 7. 燃料としてメタノールを用いることを特徴とする、請求項 35 に記載の燃料電池。
- 3 8. 請求項 1 に記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。
- 25 3 9. 請求項 9 に記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。



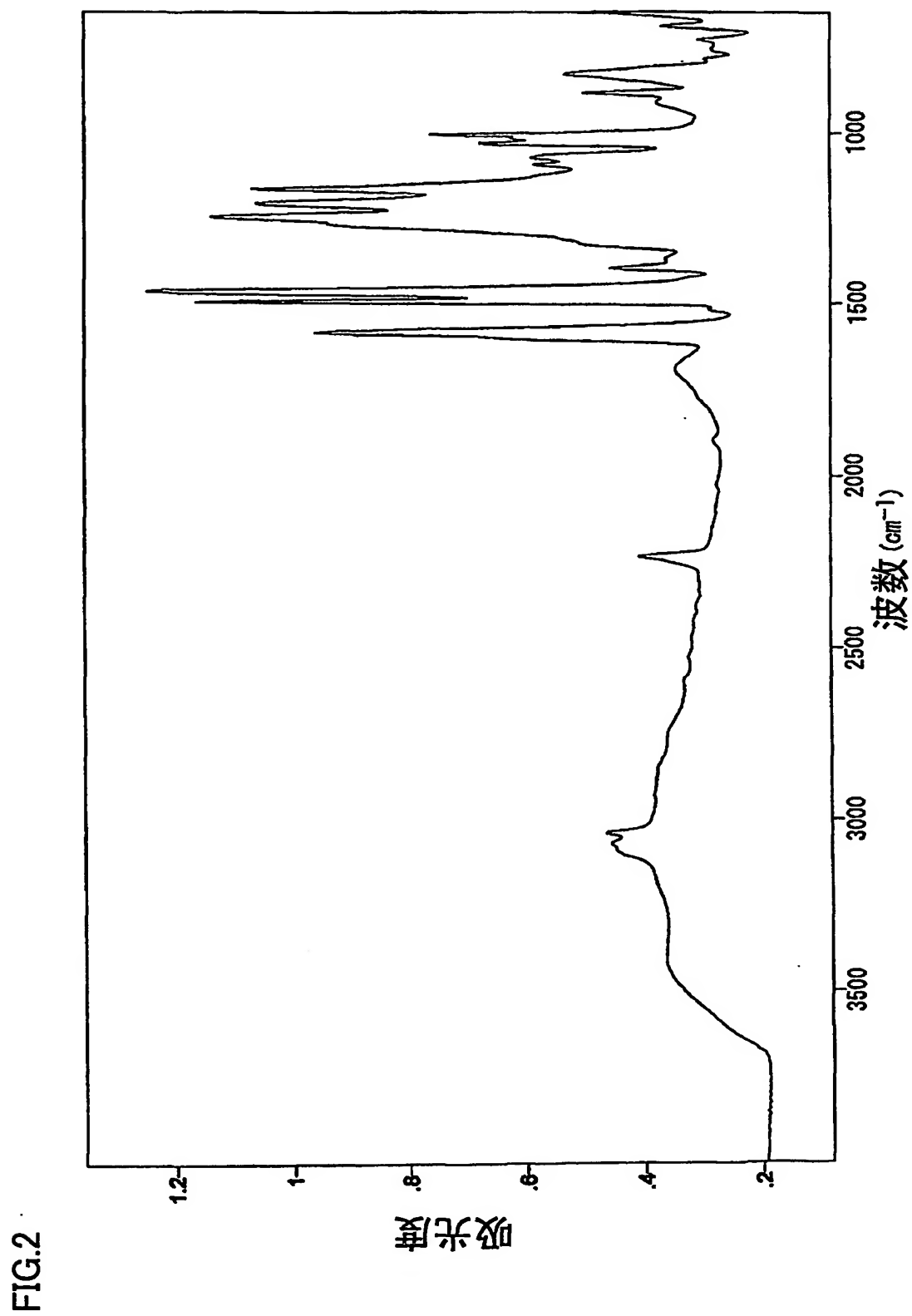
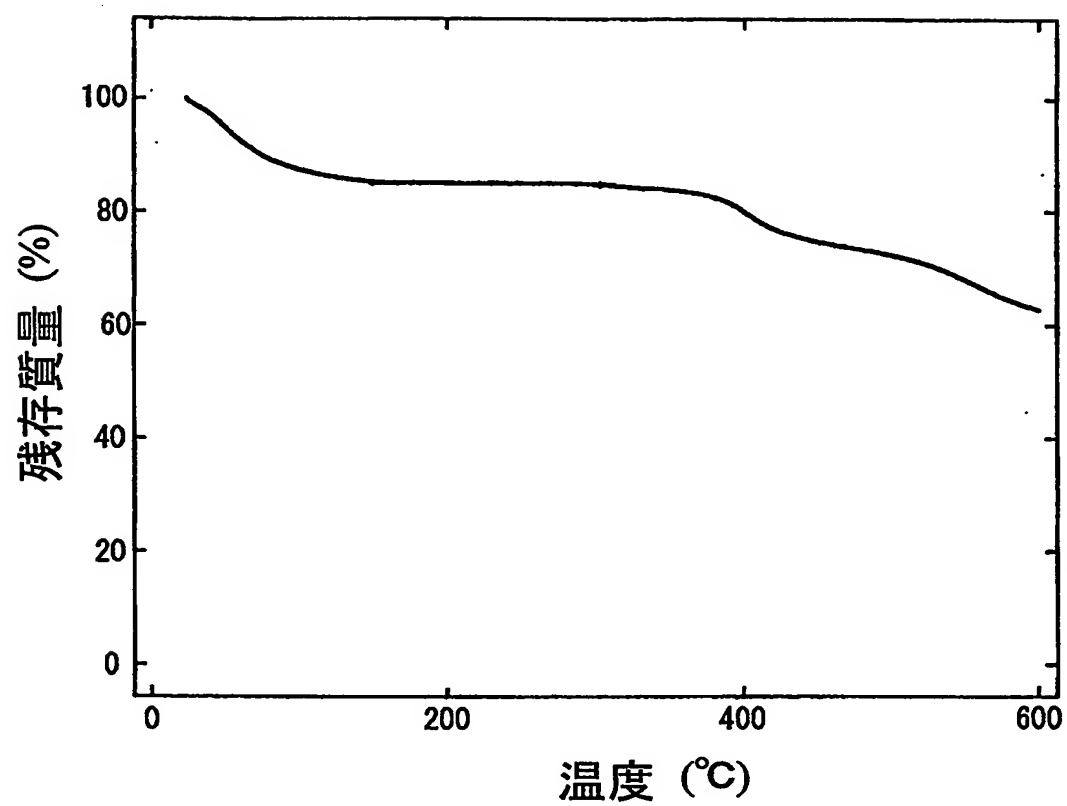


FIG.3



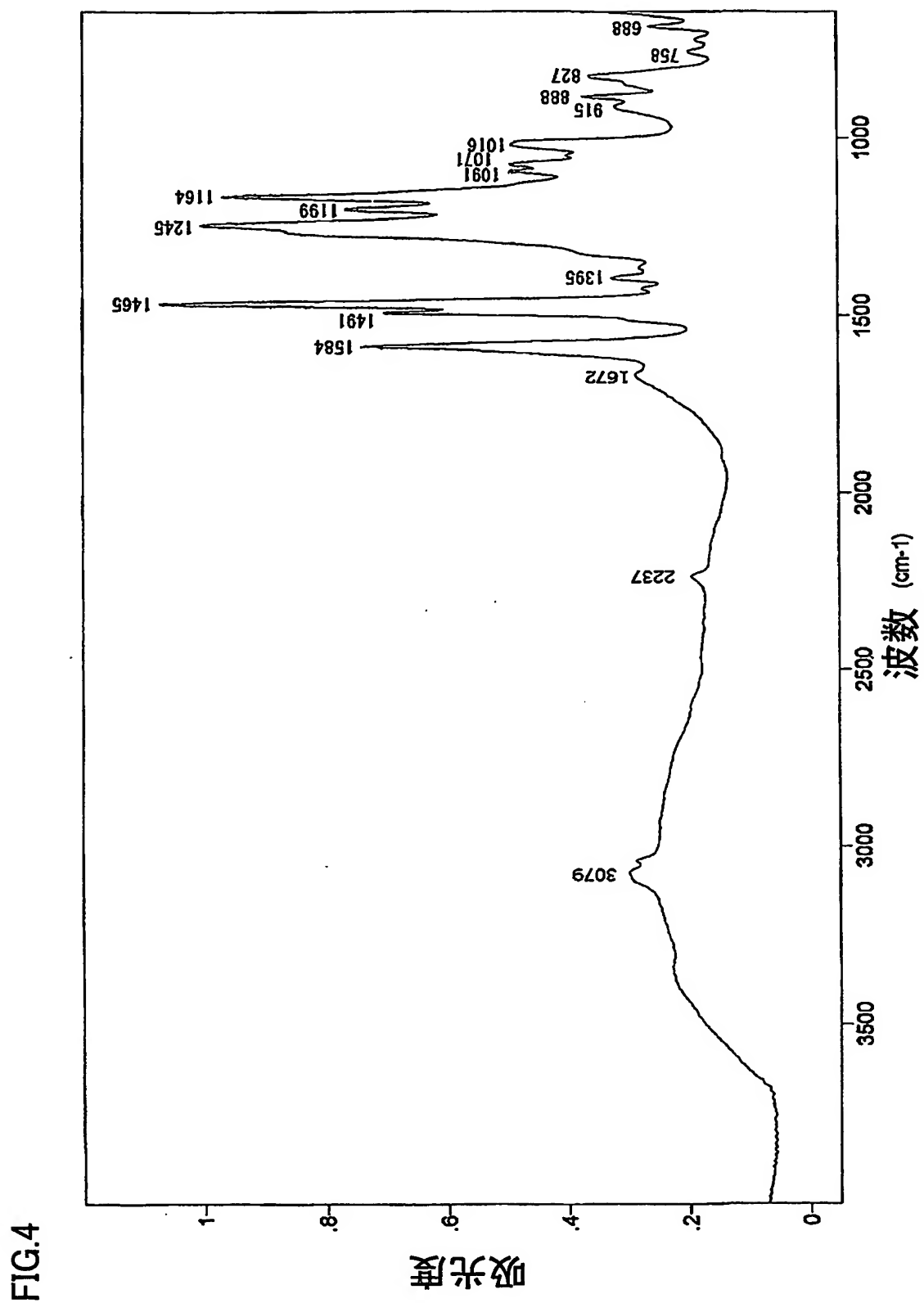
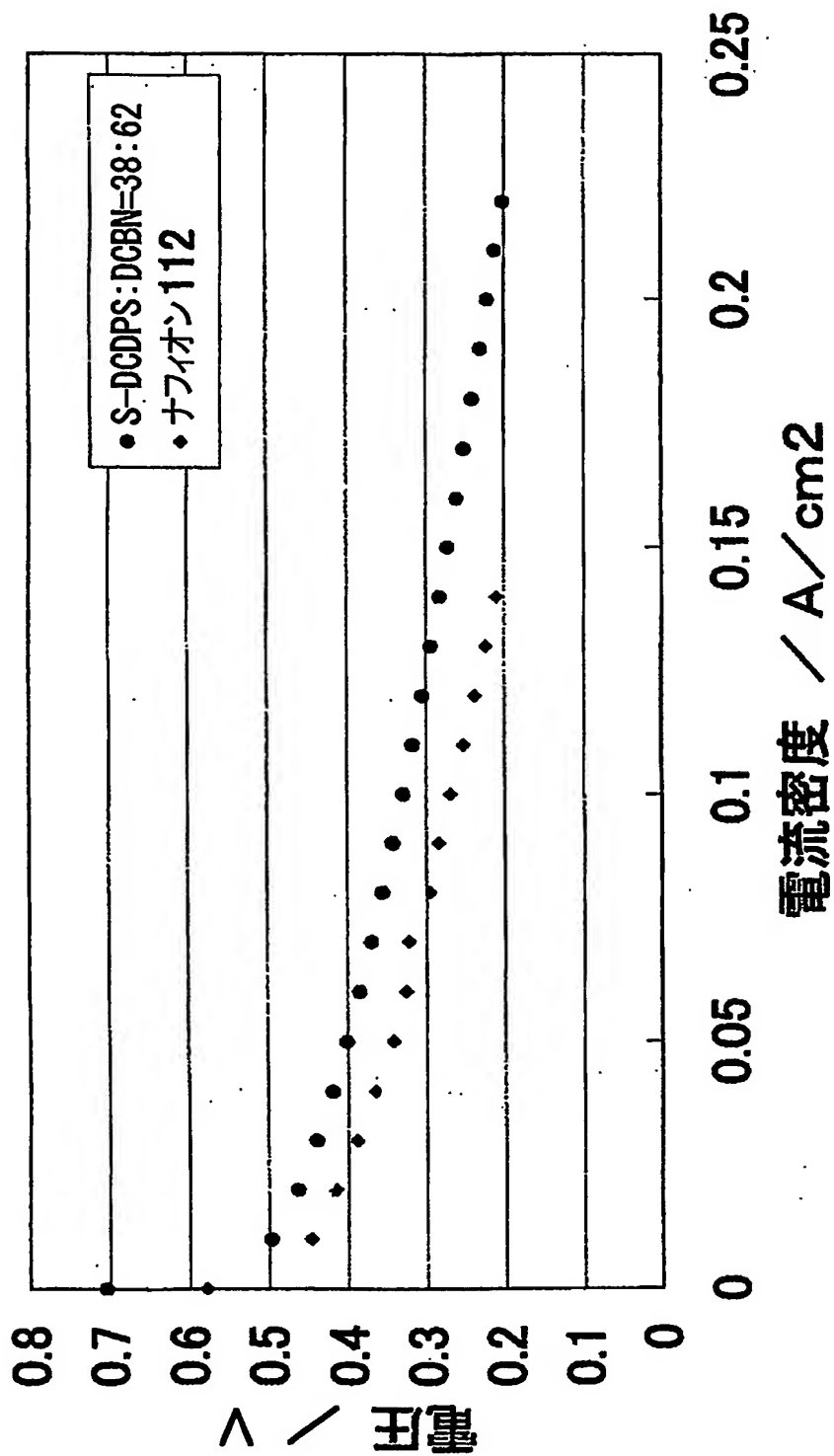


FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G65/40, C09J171/08, H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G65/40-65/42, C09J171/08-171/14, H01M8/02,
H01M8/10-8/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 99/010165 A (FOSTER-MILLER, INC.), 04 March, 1999 (04.03.99), Claims; page 28, table 7 & JP 2003-503510 A Claims	9 1-8, 10-39
A	JP 2002-220530 A (JSR Corp.), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims (Family: none)	1-39
P, A	JP 2003-012795 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims (Family: none)	1-39

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January, 2004 (26.01.04)Date of mailing of the international search report
10 February, 2004 (10.02.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

International application No.
PCT/JP03/12850

PCT/JP03/12850

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-217342 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Claims (Family: none)	1-39
P,A	JP 2002-367629 A (Honda Motor Co., Ltd.), 20 December, 2002 (20.12.02), Claims (Family: none)	1-39

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 65/40、C09J171/08、H01M 8/02、H01M 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 65/40-65/42、C09J171/08-171/14、
H01M 8/02、H01M 8/10-8/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	WO 99/010165 A (FOSTER-MILLER, INC) 1999. 03. 04 claims、第28頁TABLE 7 & JP 2003-503510 A 特許請求の範囲	9 1-8、10-39
A	JP 2002-220530 A (ジェイエスアール株式会社) 2002. 08. 09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-39
PA	JP 2003-012795 A (東洋紡績株式会社) 2003. 01. 15 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-39

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P 2 0 0 3 - 2 1 7 3 4 2 A (東洋紡績株式会社) 2 0 0 3 . 0 7 . 3 1 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-39
PA	J P 2 0 0 2 - 3 6 7 6 2 9 A (本田技研工業株式会社) 2 0 0 2 . 1 2 . 2 0 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-39